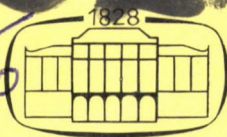


302.209

82
1996



17.

Kémiai Közlemények

82

kötet

1-2

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1996

KEKOAS 82 (1-2) 1-188 (1996)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

82. KÖTET 1-2 SZÁM

Főszerkesztő:
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:
BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, PUNGOR ERNŐ,
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC, VÉRTES ATTILA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5-15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 2090555/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára 1996-ban kötetenként 600,- Ft 12%-os áfával. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Komélia u. 19-35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215-11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő u. 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218-10990) útján eszközölhetők.

SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁS*

TÉRKÉMIAI TÉNYEZŐK SZEREPE A FÉMKATALÍZISBEN

BARTÓK MIHÁLY

a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

(József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszék,
Szeged, Dóm tér 8, H-6720)

Bevezetés

A heterogén katalízisben a térkémi tényezők szerepéről szólni, a katalizátorból és a reaktánsokból álló rendszerben lejátszódó események vonatkozó taglalását jelenti. A heterogén katalízis sztereokémiája témaköréhez tartozó alábbi kérdésekről lehet szó: szubsztituensek szterikus hatása, szterikus gátlások, szubsztituensek ún. horgonyzó hatása, geometriai izomerek képződése és átalakulása, optikai izomerek képződése és átalakulása, a reaktánsok konformációjának hatása, a katalizátor-felület geometriájának és módosításának jellemzése és hatása, aktív helyek jellemzése és szerepe, átmeneti állapotok sztereokémiai jellemzése és hatása és mindezek **miként jelennek meg az érintett vegyületek átalakulásának sebességében és szelektivitásában**, beleértve természetesen a sztereo- és enantio-szelektivitásokat is.

A térkémi tényezők szerepét kísérletileg egyértelműen igazolni olyan vegyülettípusoknál lehet, amelyek - adott körülmények között - adott konformációval rendelkeznek (ilyenek lehetnek egyes gyűrűs vegyületek), s a tanulmányozott reakcióhoz képest a konfigurációs-konformációs változások kisebb sebességgel mennek végbe. Mint a kémiai problémakörök általában, e témakör is sokváltozós bonyolult feladatot jelent.

Ebből a nagy halmazból - ami a katalizátorokat a reaktánsokat és a különböző reakciókat illeti - egy igen **szűk területet választottam ki**, különböző reaktánsok, hidrogén jelenlétében, fémkatalizátorokon lejátszódó néhány reakciójánál tapasztalt térkémi jelenségeket. A megközelítés így természetesen szerves kémiai jellegű. Nem csökkentve értelemszerűen ezzel egyéb reakciók jelentőségét, valamint a katalizátorra, mint **szilárd testre vonatkozó, döntően fontos geometriai tényezők szerepét** (egyéb-ként hordozón lévő fémekkel, módosított fémekkel, amorf fémötvözetekkel és fémeket tartalmazó grafit interkalációs rétegvegyületekkel végeztük a vizsgálatokat).

* Elhangzott 1995. december 12-én

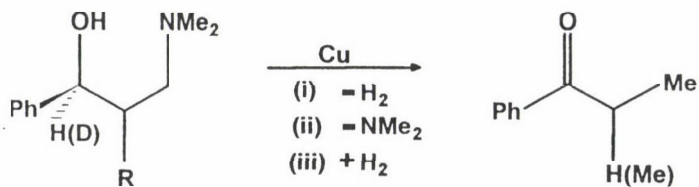
A témakört érintő általános bevezető után olyan példákat szeretnék bemutatni, amelyekkel **érzékeltetni** lehet **ezen a téren folyó kutatások mai helyzetét**. A példákat túlnyomórészt saját kutatási eredményeinkből választottam, kiegészítve néhány jellemző, a szakirodalomból választott reakcióval (az utóbbiakat az ábrákon megjelöltem). Az általunk vizsgált modell-vegyületek köre: cikloalkánok, olefinek, alkoholok, diolok, aminoalkoholok, gyűrűs- éterek, dioxacikloalkánok, oxazacikloalkánok, szilacikloalkánok, egyes bifunkciós vegyületek (a példákat az aláhúzott vegyülettípusokból választottam).

A heterogén katalitikus szerves kémiai reakciók többségénél vagy **elektrofil jellegű (tehát savas), vagy fémkatalizátorokat** használnak. **Az elektrofil heterogén katalitikus reakciók sztereokémlája**, mechanizmusa megfelelően **jól értelmezhető** a homogén savkatalizálta folyamatok ismert törvényszerűségei alapján. A savkatalízisben szereplő katalitikusan aktív centrumok ugyanis jobban definiáltak mint a fémkatalizátorok aktív helyei. Igaz ugyan, hogy mind a Broensted-, mind a Lewis-centrumok savi erősségében nagy különbségek vannak, a tapasztalatok mégis az előbbieket támasztják alá. A fémkatalitikus reakciók értelmezésének alapvető problémáját az aktív centrumok sokfélesége, valamint egy-egy reakció lejátszódásáért felelős aktív helyek milyenségének meghatározása okozza. Ezek a gondok számos nehézséget jelentenek a fémkatalitikus reakciók előrejelzésére.

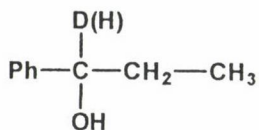
Szubsztituensek térgátló hatása

A szubsztituensek térgátló hatására 3 példát mutatok be **a dehidrogéneződés, a hidrogénátvitel és az izomerizáció területéről**.

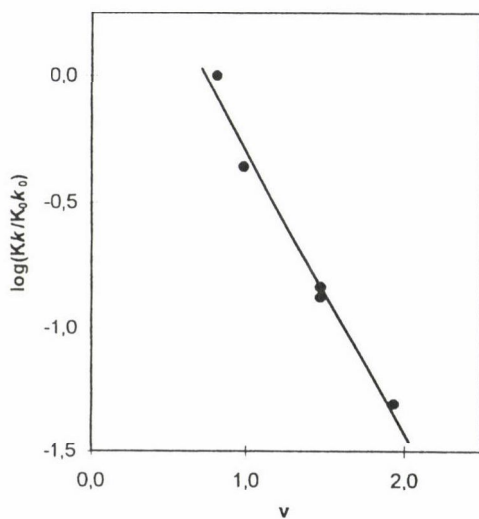
Lebegyev alkotta meg tapasztalati szabályát, amely szerint a szubsztituensek méretének növelése csökkenti az olefinkötés hidrogénezésének sebességét, ami a szubsztituensek térgátló hatására vezethető vissza. Kísérleteink igazolták ennek érvényességét egy általunk korábban felismert reakcióban, a Mannich-kondenzációval egyszerűen előállítható 1,3-amino-alkoholok ketonokká történő átalakítása során. Ugyanis az 1. ábrán vázolt kísérletek eredményei igazolták, hogy a fenildeuteropropanollal végzett dehidrogénezési kísérletek minimális izotópeffektust mutattak, sebességmeghatározó lépés az oxigénen történő adszorpció, a dehidrogénezés sebessége csökken a reakciócentrumhoz kötődő szubsztituensek méretének növelésével, a szubsztituensek térkitöltését jellemző Charton-sztérikus konstansok és a relatív átalakulási sebességek között lineáris korreláció van (2. ábra). Tehát a **sztérikus taszítás** (3. ábra) **meghatározza az alkoholok dehidrogénezési sebességét**.



R = H, Me, Et, Pr, 2-Pr
 CuCr₂O₄, H₂, 250-300°C
 kinetikus izotópeffektus

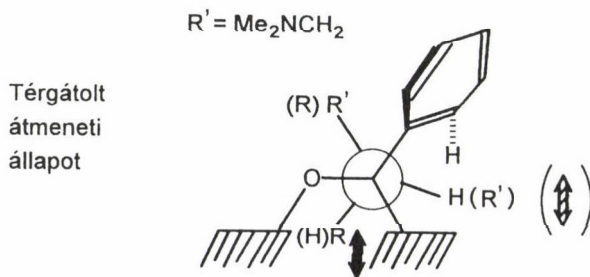


1. ábra

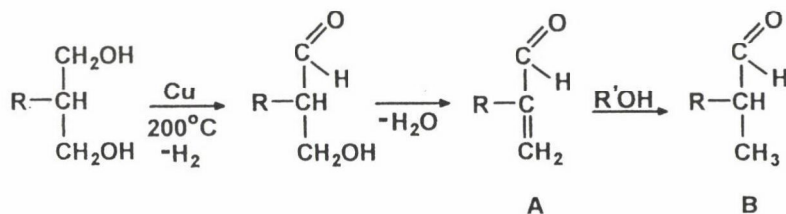


Korreláció a
 szterikus
 paraméterek (ν)
 és a relatív
 reaktivitás
 $\left(\log \frac{Kk}{K_o.k_o}\right)$
 között

2. ábra



3. ábra



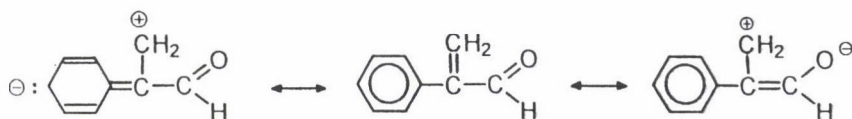
R = *n*-Bu, *i*-Pr, *t*-Bu, ciklohexil, Ph

A/B = 0, 1, 1, 1, 7

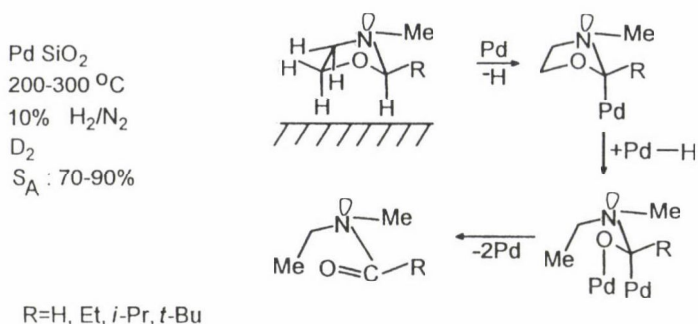
4. ábra

A 2-szubsztituált 1,3-propándiolok rézkatalizátorokon lejátszódó átalakulásának vizsgálatával igazoltuk, hogy az 1,3-diol \rightarrow oxovegyület átalakulásban kulcsszerepet játszó **hidrogénátviteli folyamatok** végbemenetelét a szubsztituensek sztérikus és elektronikus tulajdonságaik révén lényegesen befolyásolják (4. ábra). Fenil-csoport esetén elektronsíft és mezomer hatások fellépte akadályozza a térgátolt olefinkötés hidrogéneződését (5. ábra).

Ugyancsak a szubsztituensek térgátló hatására vonatkozó példa látható a 6. ábrán. Egy általunk korábban felismert reakcióban, az **oxazolidinek** vázolt reakciókörülmények közötti, savamidokká történő **izomerizációjában** sztereokémiai és deutérium cse-re vizsgálatokra alapozva tettünk javaslatot a reakció mechanizmusára. C(2)-H kötés hasadásával induló disszociatív mechanizmusról van szó. Kísérleti eredményeink szerint a nagyobb térkitöltésű szubsztituensek, térgátló hatásuknál fogva, akadályozzák a C(2)-H kötés disszociációját, amely a reakciósebességet meghatározó lépés. A fenti mechanizmust igazolják: a szubsztituensek induktív hatásának és térkitöltésének befolyá-



5. ábra

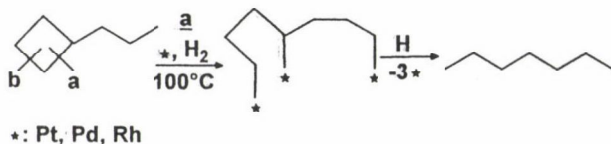


6. ábra

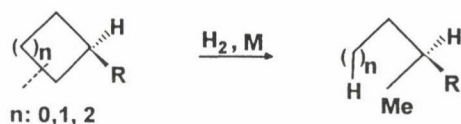
soló szerepe, reakciósebességi-, H-D csere és a felületi hidrogénborítottságra vonatkozó mérések. Ismert összefüggés szerint, merev szerkezetű azacikloalkánok esetén a nitrogén kötetlen elektronpárja axiális orientáltságú és a molekula ezzel ellentétes oldalról kötődik a felülethez.

Szubsztituensek horgonyzó hatása

A következőkben két példát mutatok be a reakcióban közvetlenül részt nem vevő csoportok horgonyzó hatásának igazolására. A cikloalkánok **hidrogenatív gyűrűfelnylésének** tanulmányozása során, **propilciklobután esetén** (7. ábra), az alkilcsoport szokatlan ún. horgonyzó hatását tapasztaltuk. Az oldalcsoport horgonyzó hatása megváltoztatja a gyűrűnyitás szelektivitását. A propilcsoport az **a** irányú hasadás számára kedvező helyzetben rögzíti a molekulát. 3 és 5-tagú cikloalkánok esetén – kísérletileg eddig nem igazolt okoknál fogva – a jelenség nem észlelhető. Az alkilcikloalkánok hidrogenolízisének szelektivitására vonatkozóan a szakirodalom egységesen az alkilcsoportok térgátló-hatásának szerepét emeli ki, azaz a hidrogenolízisnél a kevésbé térgátló C–C kötésnél történik a hidrogenolízis (8. ábra).

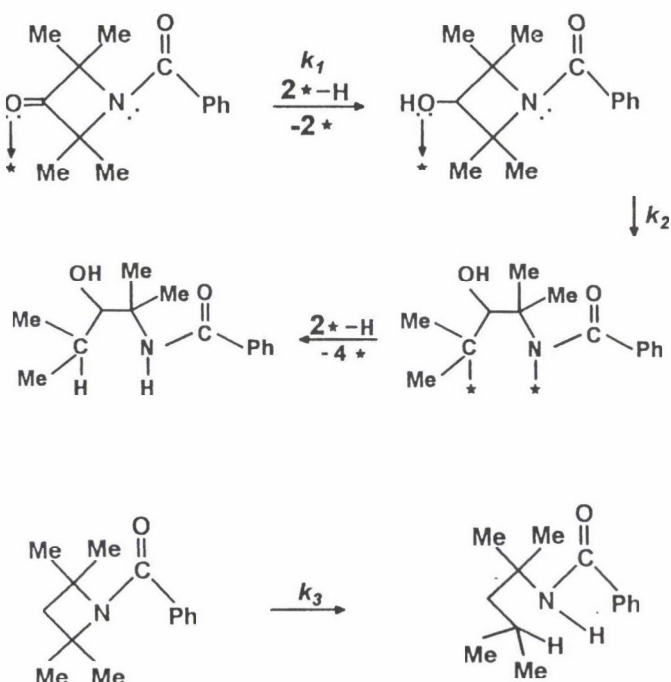


7. ábra

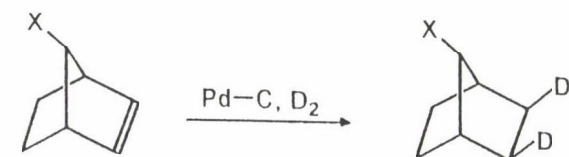
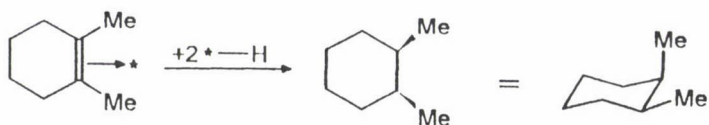


8. ábra

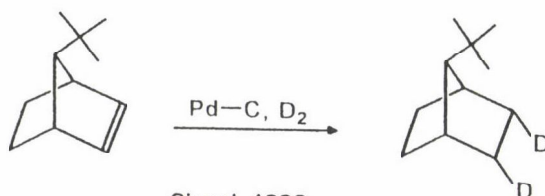
Egy másik példa a szubsztituált **azetidín-vázak vegyületek hidrogenolízisének** észlelt horgonyzó hatást mutatja be (9. ábra). A hármass helyzetű hidroxilcsoport a C-N kötés hidrogenolízisének sebességét növeli. A kísérleti adatokból látható, hogy az oxocsoport hidrogéneződése gyorsabb, mint a feszült gyűrűben lévő C-N kötés hidrogenolízise. A kötetlen elektronpárok következtében fellépő kétpontos adszorpció a négytagú gyűrűt planáris konformációban a katalizátor felületén rögzíti. Ezáltal a benzilcsoport távol kerül a felülettől és nem történik meg sem az N-CO kötés hidrogenolízise, sem a fenilcsoport perhidrogéneződése. Hasonló kísérleti körülmények között jelentősen kisebb sebességgel megy végbe az oxo vagy a hidroxil-csoport nélküli molekula hidrogenolízise.



9. ábra



X = *t*-Bu, OH



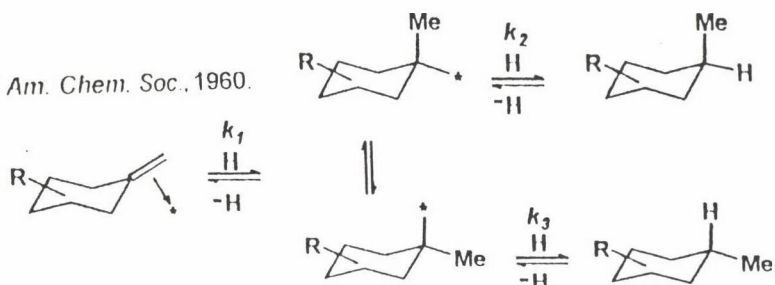
Siegel, 1990

10. ábra

Kettőskötésű vegyületek hidrogénezése

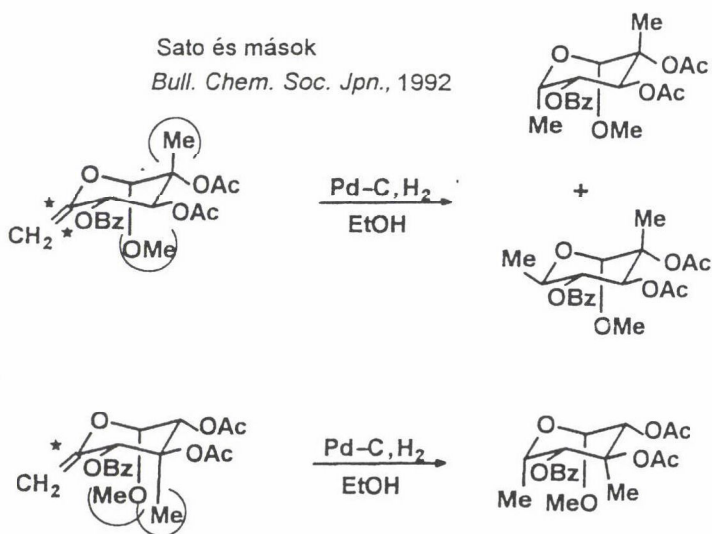
A következő néhány példa a **kettőskötés hidrogén-addíciójának és izomerizációjának sztereokémiai jellegzetességeiről** informál. Az általános törvényszerűség a hidrogénatomok bekötődésének *cisz*-addíciójáról szól (10. ábra). Vannak azonban e téren is nehezen definiálható kivételek. A hidrogénezés sztereokémiáját a Horiuti-Polányi mechanizmus alapján jól lehet értelmezni (négy elemi lépés). Hogy a reakció során melyik sztereoizomer keletkezik, az attól függ, hogy melyik a termékmeghatározó elemi reakció (11. ábra). Ha a termékmeghatározó lépés a reaktáns adszorpciója, vagy az adszorbeált reaktánshoz az első H-atom kapcsolódása, akkor a reakció sztereokémiáját a reaktáns és a katalizátor közötti kölcsönhatás kontrollálja (azaz, ha $k_1 < k_2$, axiális Me csoport alakul ki). Ha a termékmeghatározó lépés a második hidrogén atom bekötődése az ún. félhidrogénezett felületi termékhez, akkor a sztereokémiát a két félhidrogénezett felületi epimer relatív stabilitása határozza meg (azaz, ha $k_1 > k_3$, ekvatoriális Me alakul ki exociklusos olefinek esetén). Hogy melyik a termékmeghatározó lépés, az sok tényezőtől függ: fémtől, szubsztituensek helyzetétől, méretétől, a reakció körülményeitől.

Siegel, Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960.



11. ábra

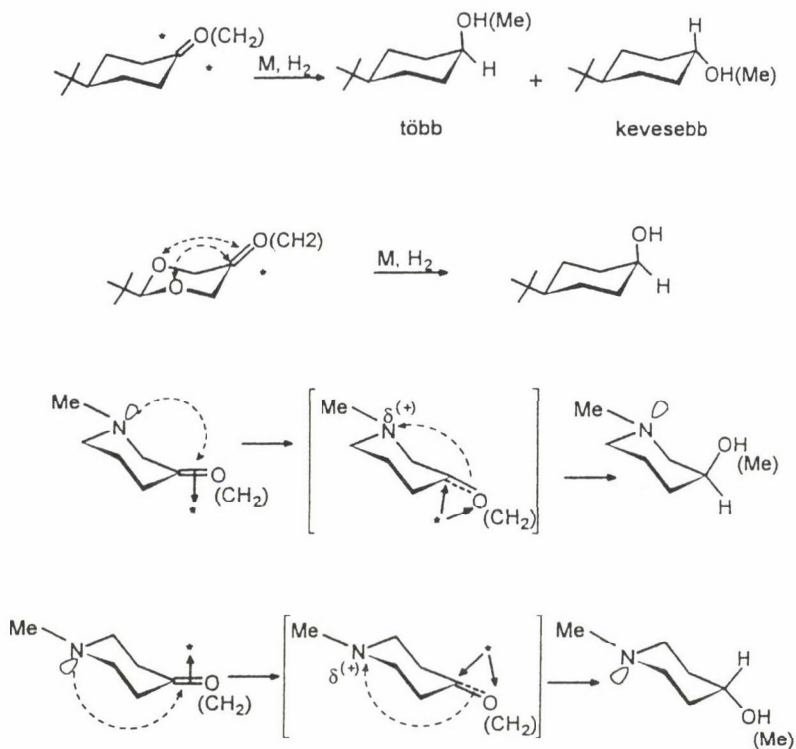
Exociklusos olefinek esetén a hidrogénezés sztereokémiáját az exociklusos kettős kötés adszorpciójának két elvi lehetősége közül (axiális vagy ekvatoriális oldalról történő adszorpció) a térkémiailag kedvezőbb határozza meg, azaz, hogy a gyűrű melyik oldalán helyezkedik el kevesebb szubsztituens. A Me-6-dezoxi- α -D-hex-5-eno-**piranozidok** hidrogéneződésénél jól látható az axiális szubsztituensek térgátlásának a termékeloszlásra gyakorolt hatása. Az alsó vegyületnél csupán az ekvatoriális irányból történő támadás a megengedett (12. ábra).



12. ábra

katalizátorok: Co, Ni, Ru, RhPd, Ir, Pt

körülmények: 20°C, EtOH, 1 atm.H₂

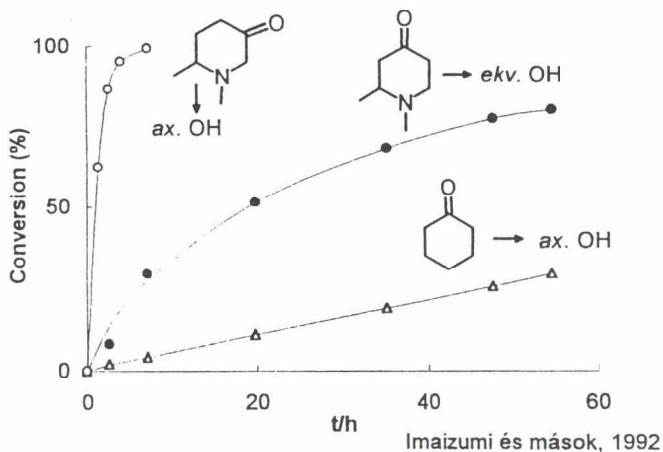


Imaizumi és mások

J. Chem. Soc. Perkin 2; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990-1994.

13. ábra

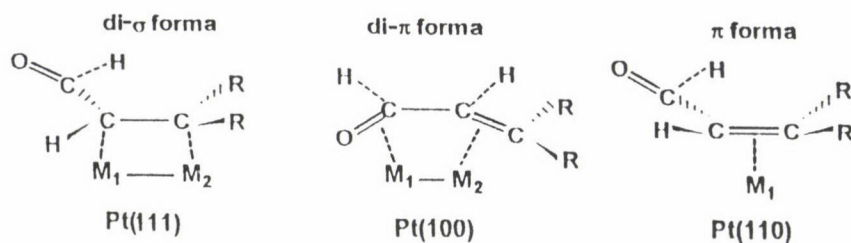
A heteroatomot (O,N) tartalmazó exociklusos $\sigma\pi$ -kötésű vegyületek (olefinek és ketonok) hidrogénezésének termékeloszlására nemcsak a térkémiai tényezőknek, hanem a reaktáns kettőskötése π -elektronjainak és a heteroatom kötetlen elektronpárjai **intramolekuláris kölcsönhatásának** van meghatározó szerepe (13. ábra). A vizsgálatok többségét ródium katalizátoron végezték. **Ciklohexánvázis vegyületek** esetén mindkét irányú adszorpció megengedett, azzal a kiegészítéssel, hogy az ekvatoriális *terc*-butil csoport némileg akadályozza az axiális irányú adszorpciót. **Dioxánvázis vegyületek** esetén sztereospecifikus a hidrogénezés. A hidrogénbekötődés csak az ekvatoriális oldalról megengedett. Ehhez hasonló a helyzet a **piperidinvázis vegyületek**



14. ábra

tek hidrogénezése esetén. Az ábrán látható módon egyik esetben az adszorpció csupán ekvatoriális oldalról, míg a másik esetben kizárólag axiális oldalról történik. A hidrogénezés mindkét esetben szterspecifikus. Mivel a nitrogén adszorpciója a nitrogén kötetlen elektronpárjával ellentétes oldalról történik. Reakciósebességi mérések szerint a piperidinek reaktivitása jelentősen nagyobb a karbociklusoknál. Ugyancsak nagyobb azon vegyületek reaktivitása amelyeknél, a N-atom közelebb van a kettőskötéshez. A **reakciósebességbeli jelentős különbségek** is igazolják az intramolekuláris kölcsönhatások szerepét (14. ábra).

Még egy példát mutatok be olyan **bifunkciós vegyületek hidrogénezésére**, amelyeknél mindkét funkció telítődésre képes. Mivel az **olefinkötés hidrogénezése sokkal gyorsabb a C=O kötésénél**, a telítetlen oxovegyületek hidrogeneződése során főként telített oxovegyületek képződnek. A C=C kettőskötés szubsztituensei azonban gátolják a kötés mentén történő adszorpciót, ezért a **szubsztituáltság növelésével a C=O kettőskötés hidrogénezésének szelektivitása növelhető**, aminek következtében egyes α,β -telítetlen primer alkoholok, mint fontos intermedierek előállíthatók. Telítetlen ketonok esetében a szubsztituens térgátló hatása az eddigi vizsgálatok szerint nem teszi lehetővé a telítetlen szekundér alkoholok előállítását. Megjegyzem, hogy a telítetlen alkoholok képződésének szelektivitása a katalizátorok geometriai jellegzetességeinek változtatásával, pl. megfelelő pórusméretű zeolitok alkalmazásával növelhető, ugyanis csak a láncvégi formilcsoport férhet a hidrogénező aktív helyhez, a szubsztituált olefinkötés nem. A zeolitok alkalmazása mellett igen változatos törekvések vannak a hordo-



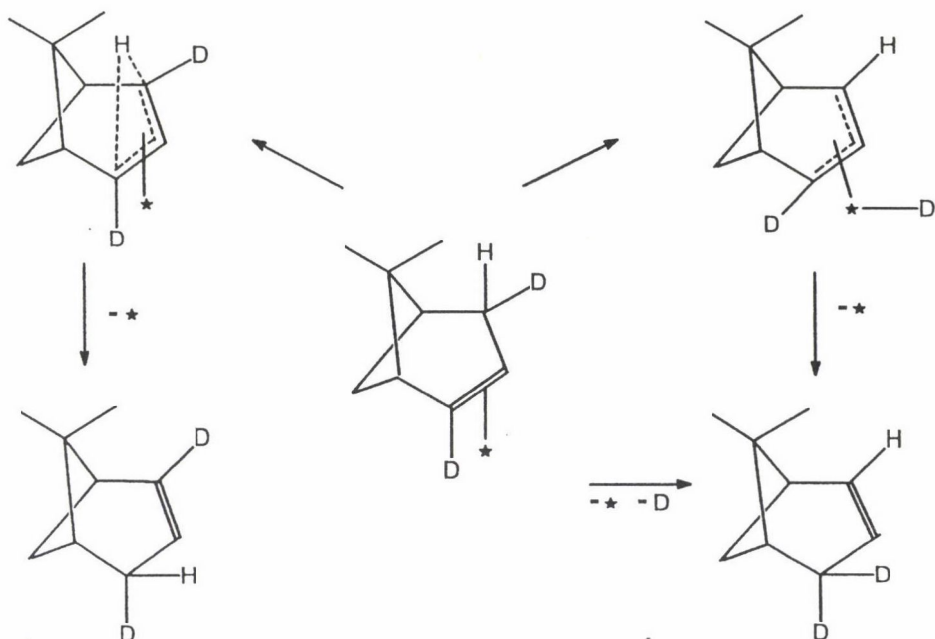
Delbecq, Sautet: *J. Catal.*, 1995

15. ábra

zós fémkatalizátorok felületének módosítására, olyan geometriai és energetikai összhang megteremtésére a katalizátor felülete és a reaktáns között, amely az olefinkötés hidrogénezésének gátlásával, másrészt a C=O kötés polarizációjának növelésével segíti elő a C=O kötés hidrogénezését. Telítetlen aldehidek hidrogénezését a közelmúltban vizsgálták **egykristály felületeken** is (15. ábra). Megállapították, hogy mind az egykristály típusától, mind a reaktáns szubsztituenseinek helyzetétől függően az adszorpció geometriája különbözik. Ezek jó példák a **reaktáns és a katalizátor-felület közötti geometriai összhang** tekintetében.

Olefinok izomerizációja

Az **olefinok hidroizomerizációja** sztereokémiai lefutásának tanulmányozására alkalmas molekula az **apopinén**. Ez a molekula csak az egyik oldalával képes a felülethez kötődni. Ugyanis az áthidaló szénatom és a hozzákapcsolódó két metilcsoport sztérikusan gátolja az ezen az oldalon történő adszorpciót. Az izomerizáció mellett végbemehet a kettőskötés telítődése is. A hidrogéneződés a telített termék GC analízisével, míg az izomerizáció az optikai forgatóképesség változásának polariméteres mérésével követhető. Egyébként az **izomerizáció palládiumon jelentősen gyorsabb az addíciónál**. Az olefin-izomerizáció és addíció elfogadott mechanizmusa a klasszikus Horiuti-Polányi mechanizmus. Eszerint deutérium atmoszférában a termékben allil-helyzetű D-nak kell beépülnie. Apopinén esetében azonban nem ez történt, hiszen az izomerizáció sokkal gyorsabb volt, mint a D-beépülés. Ebből **intramolekuláris mechanizmusra** lehetett következtetni (16. ábra). Az ábra két elvileg lehetséges intramolekuláris mechanizmust ábrázol: 1,3-szigmatróp hidrogénvándorlást, valamint kétlépésben végbemenő 1,3-hidrogénvándorlást π -allil-komplexen keresztül.



16. ábra

Bizonyításként szolgált a **(+)-*exo*-2,4-dideutero-apopinén**. A szuprafaciális 1,3-hidrogénvándorlás (amely termikusan szimmetriatiltott, adszorbeált állapotban azonban számításokkal igazolták realitását) nem nyert igazolást, hiszen a D-eloszlásban a kiindulási molekulához képest nincs változás (e mechanizmus szerint az *endo*-H vándorol). A kísérleti tények a jobb oldali mechanizmust igazolják. E szerint az *exo*-helyzetű D-vándorlása miatt megváltozik az eredeti D-eloszlás (1:1 helyett 0:2 lett). Lényeges, hogy a vándorló deutérium a molekula alatt marad, ezért ez a folyamat gyorsabb, mint a molekulával nem takart katalizátor-felületen levő hidrogénnel vagy deutériummal lejátszódó csere.

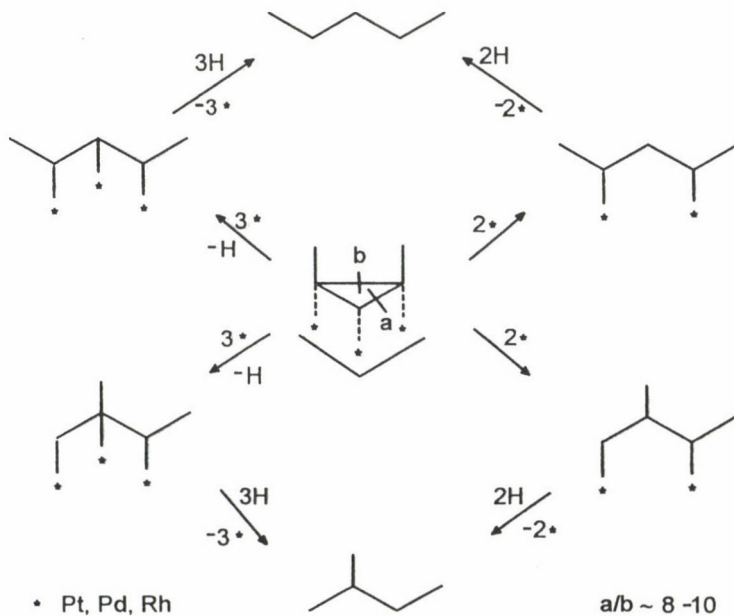
Geometriai izomerek vizsgálata

Különböző **gyűrűs vegyületek geometriai izomerjei** hidrogenatív gyűrűfelnylésének tanulmányozásával következtetéseket lehetett levonni a fémkatalizálta hidrogenolízis sebességének és szelektivitásának a reaktáns térszerkezetétől való függésének megállapítására és a hidrogenolízis mechanizmusára vonatkozóan. A vizsgált vegyülettípusok **cikloalkánok, oxacikloalkánok, dioxacikloalkánok**. Katalizátorok: Ni,

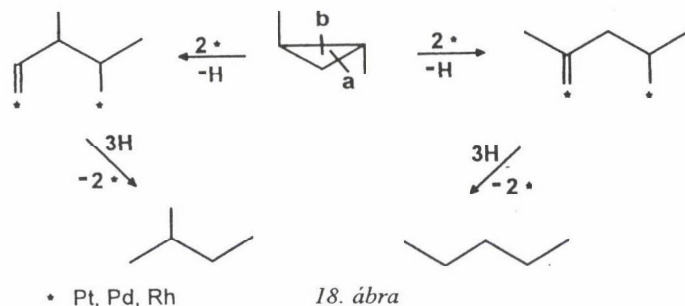
Cu-, Rh-, Pd-, Pt-SiO₂. Reakciókörülmények közül a hőmérséklet, valamint a reaktáns-hidrogén arány változtatása voltak a főbb paraméterek. Reakciósebességi értékeket, valamint regio- és sztereoselektivitásokat határoztunk meg.

Legjelentősebb tájékoztatást a **háromtagú gyűrűk** vizsgálata nyújtott, ugyanis a feszült gyűrűk felnyílása igen alacsony hőmérsékleten is tanulmányozható, amikor a mellékreakciók, valamint a másodlagos folyamatok szerepe alárendelt. Noha a reakciósebesség és a regioszelektivitás változása jelentősen függ a reaktánstól, a fémtől, a hőmérséklettől, valamint a reaktáns-hidrogén aránytól, egyértelműen megállapítható, hogy a térszerkezetnek jelentős, az esetek többségében meghatározó szerepe van. A *cisz*-izomerek reakciókészsége - néhány egyedi kivételtől eltekintve - nagyobb a *transz*-izomerekénél. Ez összefüggésbe hozható az adszorpció típusával: *cisz*-vegyületek esetében főleg lapszerű adszorpció, míg a *transz* vegyületek esetében túlnyomórészt éladszorpció történik. A termékképződési sebesség - hidrogén nyomás függvények elemzése, összehasonlítása és szterokémiai megfontolások alapján valószínűsítettünk átmeneti komplexeket és reakciómechanizmusokat.

A *cisz*-**di-Me ciklopropán** adszorpciója Rh-, Pt- és Pd-on a hőmérséklettől és a felületi hidrogénborítottságtól függően disszociatív vagy asszociatív planáris adszorpció, míg a *transz* vegyületé éladszorpció (17. és 18. ábra). A reakciósebességet meg-

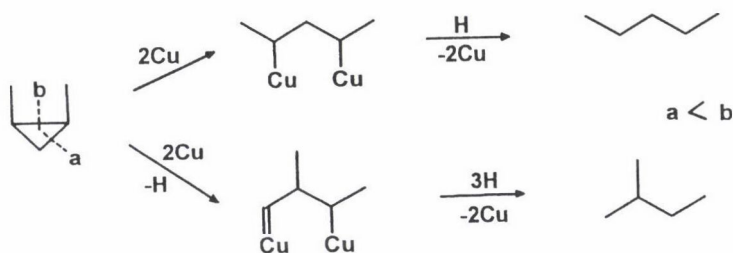


17. ábra

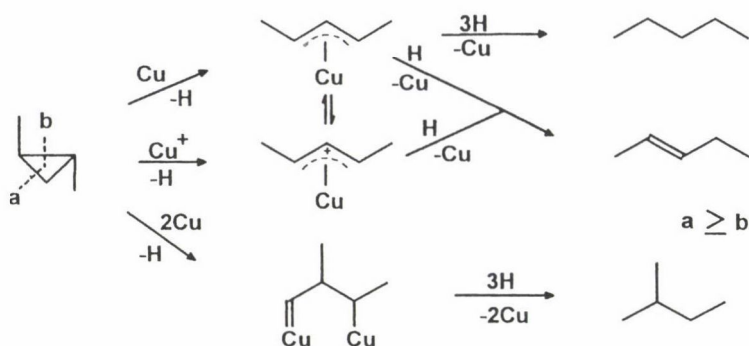


18. ábra

határozó lépések *cisz* esetében az adszorbeált forma hidrogéneződése, míg a *transz* esetén valószínűleg a felületi adszorpció. Rézkatalizátoron komplikáltabb a helyzet (19. és 20. ábra). A gyűrűfelnnyílási reakcióban ugyanis a rézatomok által katalizált hidrogenolízis mellett a rézionok katalizálta olefinképződéssel járó izomerizáció is végbemegy. A térszerkezetnek azonban ezen utóbbi átalakulásban is meghatározó szerepe van, mind a reakciósebesség, mind a szelektivitás tekintetében. A réz esetén 200 C°-on $k(\text{cisz})=3k(\text{transz})$, következésképpen adszorpciójuk geometriája eltérő (*cisz*-nél planáris, *transz*-nál éladszorpció). Magasabb hőmérsékleten a reakciósebességbeli különbség eltűnik, adszorpciójuk geometriája hasonló, és a geometriai okok ellenére a *transz* izomer esetén is planárishoz közel állónak kell lennie - ami π -allil komplex formájában valósulhat meg -, hiszen a képződő egyenes láncú olefin, a pentén-2 éladszorpcióval nem képződhet.

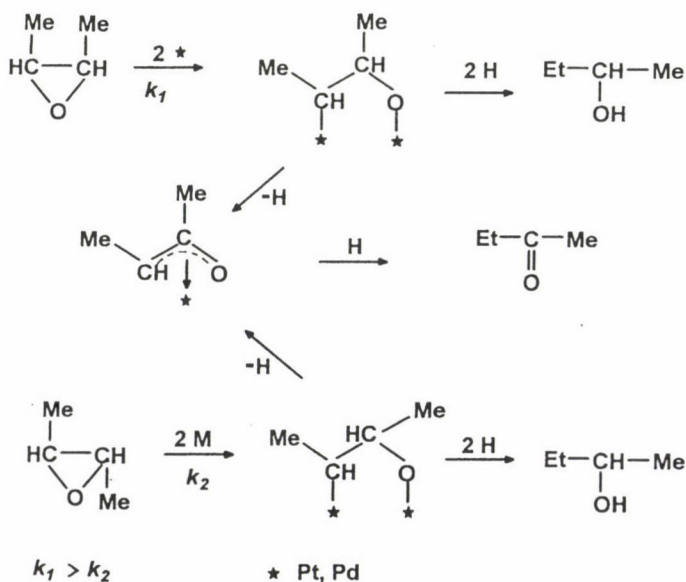


19. ábra



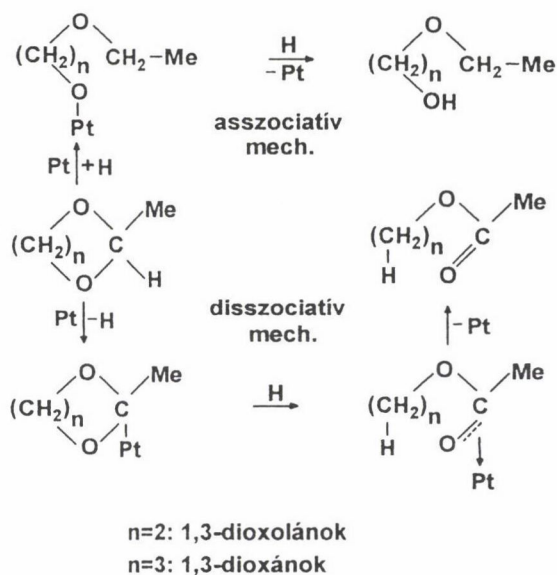
20. ábra

A **dimetil-oxirán izomerek** esetén a kísérleti eredmények a 21. ábrán vázolt reakciósema felállítását tették lehetővé, amely jól mutatja a sztereokémiai faktorok meghatározó szerepét. Általában **hidrogén részvételével végbemenő C-O kötésehasadás** megy végbe platina- és palládiumkatalizátoron. Jellemző erre a mechanizmusra, hogy a reakciósebesség nő a hidrogén parciális nyomásának növekedésével, a *cisz*-izomerek átalakulási sebessége jóval nagyobb, mint a *transz*-izomereké és a C-O kötés



21. ábra

Pt/SiO₂, 200-300°C, H₂



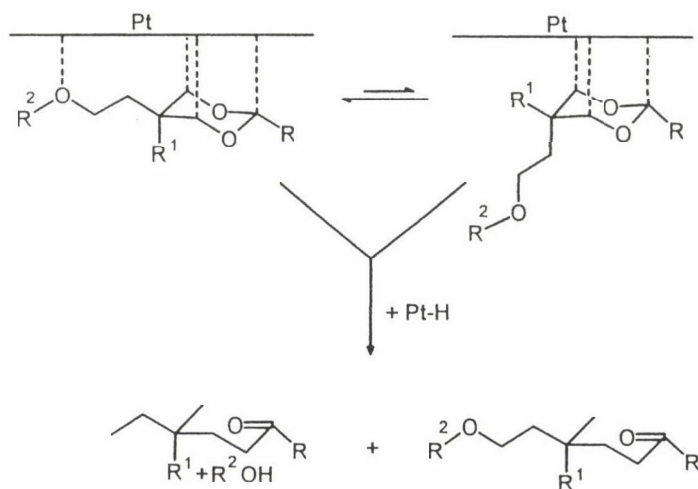
22. ábra

hasadása a szénatomon a konfiguráció inverzióját okozza. A jelenség magyarázatára feltételezzük, hogy a *cis*-vegyület adszorpciója planáris, a sebességmeghatározó lépés az 1,3-diadszorbeált felületi komplex továbbalakulása, míg a *transz*-vegyület esetén utóbbi kialakulása, mivel a metil-csoport gátolja a planáris adszorpciót.

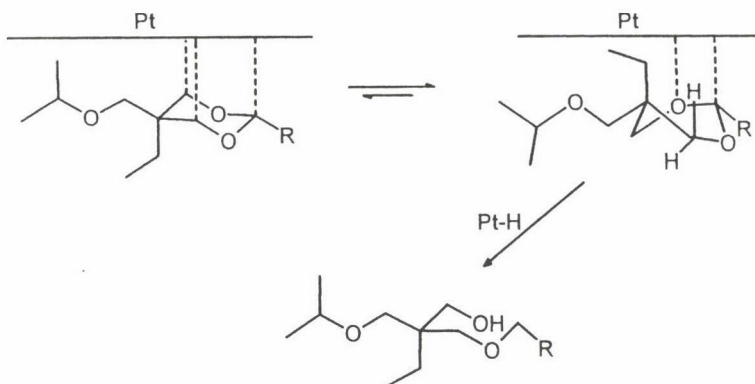
A **másik mechanizmus egy ionos típusú inzertálódás a C-O kötésbe**. Ez a mechanizmus játszódik le nikkel- és rézkatalizátorokon. Erre a mechanizmusra az a jellemző, hogy a reakciósebesség a hidrogén parciális nyomásának növekedésével változatlan marad, a *cis*- és a *transz*-izomerek átalakulási sebessége azonos és a C-O kötés hasadása a szénatomon a konfiguráció retenciójával jár. A reakciósebességet meghatározó lépés mindkét izomer esetén a felületi komplex deszorpciója.

A különböző szerkezetű **1,3-dioxacikloalkánok** (dioxolán-izomerek és dioxán-izomerek) platinafémeken, hidrogén jelenlétében történő izomerizációjának és hidrogenolízisének tanulmányozása nemcsak új sztereoselektív kontakt katalitikus folyamatok felismerését tette lehetővé, hanem első kísérleti bizonyítékát adta annak, hogy a **reaktáns konformációja meghatározó szerepet tölthet be a fémkatalitikus átalakulások szelektivitására**. A térszerkezettől és a reakciókörülményektől függő két kompetitív reakció megy végbe az észterek képződésével járó hidroizomerizáció és a diol-

monoéterek keletkezését eredményező hidrogenolízis (22. ábra). Az észterképződés kedvező paraméterei: a magasabb hőmérséklet, kisebb hidrogén-borítottság, merev konformációjú reaktánsok. A mechanizmus disszociatív jellegű. A hidrogenolízis kedvező paraméterei: a viszonylag alacsonyabb hőmérséklet, nagyobb hidrogénborítottság, flexibilis molekulakonformációk. A mechanizmus asszociatív jellegű. A fentieket jellemzően mutatják be az azonos és a különböző konformációjú térizomerpárok esetén észlelt kísérleti eredmények. Ugyanis az azonos konformációban, nevezetesen székkonformációban lévő térizomerpárok esetén fő folyamat az észterek képződéssel járó izomerizáció (23. ábra). A reaktáns a dioxángyűrű axiális hidrogénjei oldaláról kötődhet a felülethez. A molekula ezen felfekvésését az 5- β -alkoxi-alkilcsoport horgonyzó hatása révén elősegítheti. A planáris adszorpciót az a kísérleti tény is bizonyítja, hogy az alkoxicsoprot hidrogenolízisével járó termékek képződése is megfigyelhető volt (a másik térizomerpár esetén nem). A különböző konformációjú térizomer párok esetén a dioxángyűrű CO kötéseinek hidrogenolízise megy végbe. Észterképződés nem figyelhető meg (24. ábra). A fentiek mellett a sztereokémiai tényezők szerepét az 1,3-dioxá-nok átalakulásában egyértelműen bizonyítják: a térizomer dioxadekalinok reakcióképessége közötti nagymértékű különbség, valamint a nagy térkitöltésű ekvatoriális C4-, C5-szubsztituensek, melyek a gyűrűt csavart kád konformációba kényszerítik.



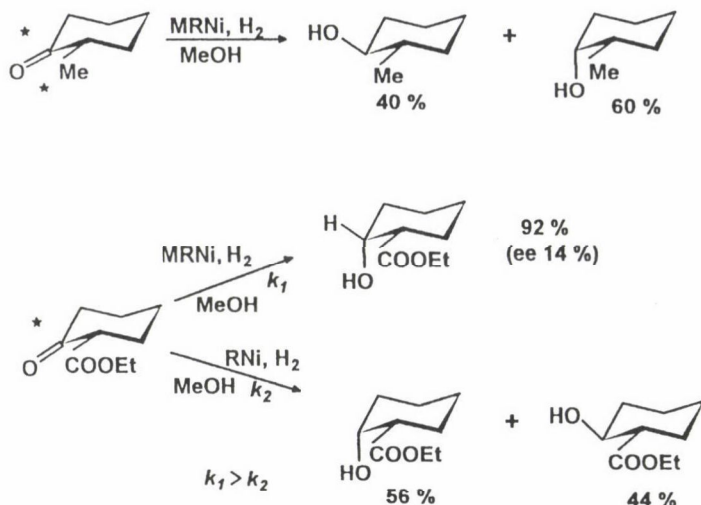
23. ábra



24. ábra

Aszimmetrikus hidrogénezés

A fémkatalízis sztereokémiájának talán leglényegesebb területének az **aszimmetrikus szintézisek** tekinthetők. Az utóbbi években bekövetkezett szinte **robbanásszerű fejlődést**, a gyakorlati igény katalizálta (enantiomerek eltérő biológiai hatása, gazdasági szempontok, környezeti terhelés). Rabó Gyula a katalízis nemzetközi kongresszusán így fogalmazott: "az 1990-es éveket kétségkívül a **kiralitás évtizedének** fogják nevezni". Ebben a rendkívüli gyakorlati jelentőségű folyamatban az aszimmetrikus heterogén fémkatalitikus hidrogénezésnek is kiemelkedő szerep jut. Hiszen **nagy mennyiségű királis anyag előállítására ad lehetőséget katalitikus mennyiségű királis forrás**. E téren lényegében két módszer van a kutatások középpontjában, a hordozón lévő fémet királis anyaggal módosítják, vagy a katalizátorhoz adva a módosítót, vagy a katalizátort is tartalmazó elegyhez adják a módosítót. A két legismertebb katalizátor a **borkőssavval módosított Raney nikkel** és a **cinkóna-alkaloidokkal módosított hordozós platina-katalizátor**. Jelentős eredményekről számol be a szakirodalom, de egy-egy eljárás kifejlesztéséhez még mindig óriási erőfeszítésekre van szükség, hiszen a nagyszámú kísérleti adat ellenére sincs konszenzus sem a királis aktív helyek természetéről, sem az enantioszelektivitást meghatározó tényezőkről. Újabb és újabb munkahipotézisek vannak kialakulóban, amelyekről az e téren tartott speciális konferenciák is tanúskodnak. Leglényegesebb célkitűzés természetesen - az enzimek mintájára - a legtokéletesebb geometriai összhang megteremtése a prokirális reaktáns és a katalizátor között. Erre vonatkozóan egy egyszerű példát legyen szabad bemutatni. A 25. ábrán vázolt példa borkőssavval módosított katalizátoron lejátszódó hidrogénezés esetén az **intermolekuláris kölcsönhatásoknak** a hidrogénezés sztereokémiájára gyakorolt

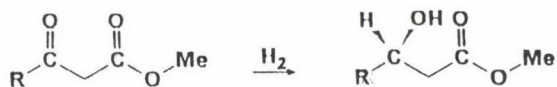


25. ábra

szerepét mutatja be. Mivel a Me-csoport és a borkősav között nincs kölcsönhatás, mindkét irányú (ekvatoriális és axiális) hidrogénaddíció bekövetkezik. A karboetoxi csoport és a felületi borkősav közötti intermolekuláris kölcsönhatás a reaktánst az ekvatoriális oldalról rögzíti a felületen, aminek következménye az axiális OH kialakulása. A kölcsönhatás jelentős szerepét mutatja a nagyobb reakciósebesség és a nagymértékű diasztereoselektivitás. (Némi enantioszelektivitás is megfigyelhető volt).

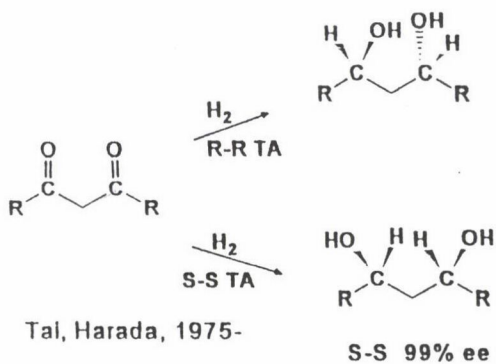
Borkősavval módosított nikkelen β -oxo-karbonsavésztereket és 1,3-diketonokat lehet nagy enantioszelektivitással ($\sim 90\%$) hidrogénezeni (26. ábra). A felületi komplexek szerkezetére számos variáció található a szakirodalomban függően a reaktánstól és természetesen a szerzőktől: pl. β -oxo-vajsavmetilészter esetén (27. ábra), vagy az α -fenil-fahéjsav esetén (28. ábra) vagy a 2-hexanon esetén (29. ábra). Pivalinsav komodifikátor szerepe: intermolekuláris kölcsönhatás útján rögzíti a 2-hexanont a felületen. Iparilag is megoldott termék a **tetrahidrolipsztatin** (egy lipáz inhibitor) (30. ábra). Az előállítás kulcslépése aszimmetrikus hidrogénezés (6-100 kg dimenzió, Hoffmann-LaRoche).

- **β -oxo-karbonsavészterek hidrogénezése**



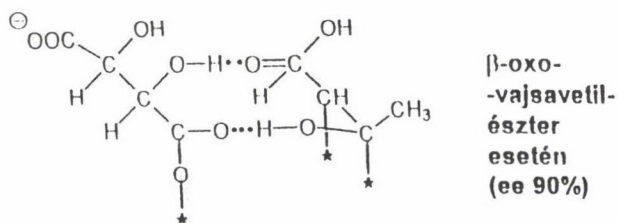
Izumi, Tai, 1971-90

- 1,3-diketonok hidrogénezése



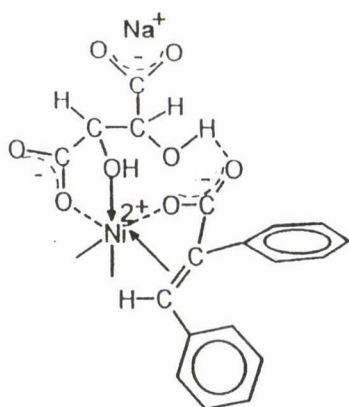
26. ábra

- felületi komplexek:



Yasumori,
Pure Appl. Chem., 1978

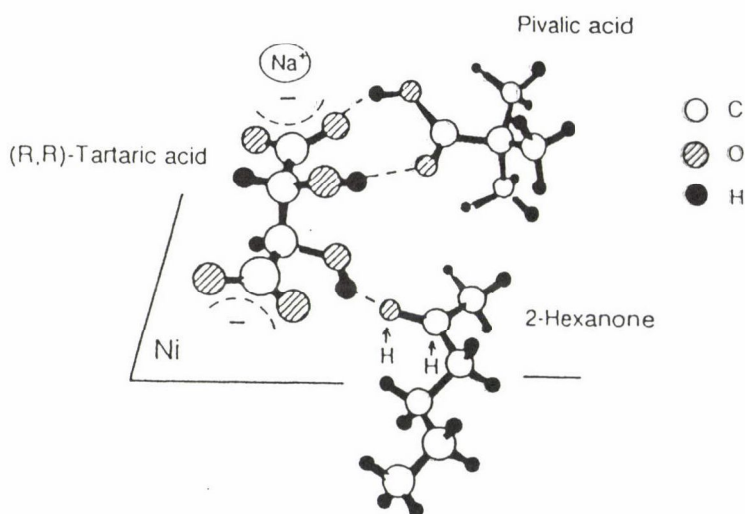
27. ábra



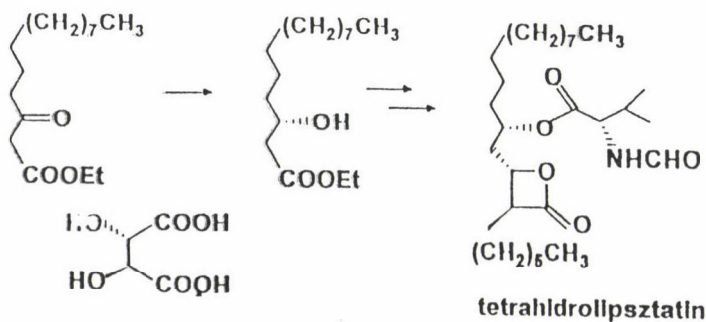
α -fenil-fahéjsav esetén (ee 15%)
első leírt királis C=C hidrogénezés

J. Org. Chem., 1987

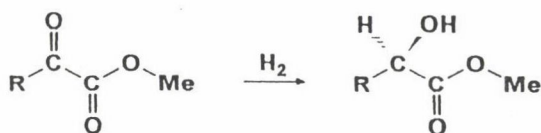
28. ábra



29. ábra



30. ábra



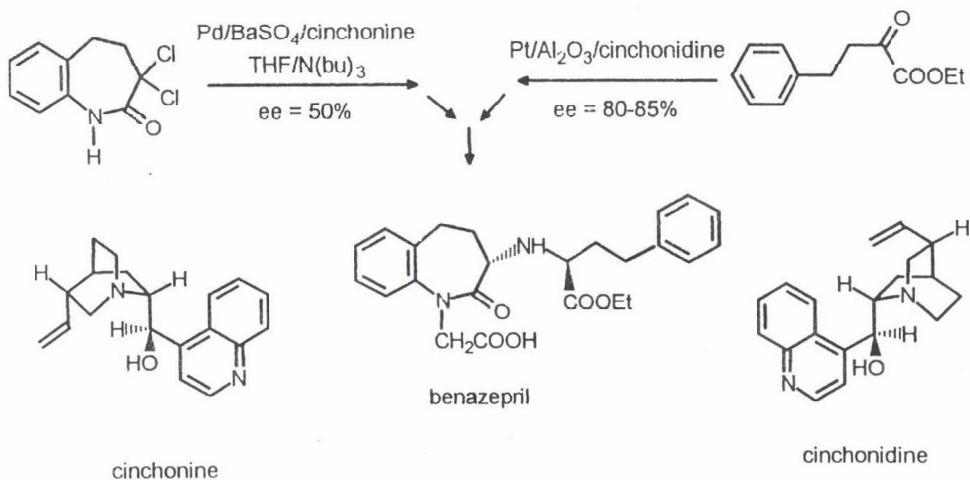
Orito és mások, 1979

31. ábra

Cinkóna-alkaloidokkal módosított Pt katalizátorok az α -oxo-karbonsavészterek aszimmetrikus hidrogénezésére bizonyultak alkalmasnak (31. ábra). Piroszölősavészterek esetén 95%-os enantioszelektivitást is leírtak. Felületi komplexek tekintetében itt is számos szerkezet és ennek megfelelően több magyarázat található. Egy ilyen folyamat is ipari bevezetésre került, nevezetesen a **benazepril** (vérnyomáscsökkentő gyógyszer; 10-200 kg-os dimenzió Ciba-Geigy). A kulcs lépés az α -ketoészter királis hidrogénezése (32. ábra).

Néhány gyakorlati példa bemutatásával próbáltam illusztrálni a heterogén katalitikus sztereokémiai kutatások állásának jelenlegi helyzetét.

Az eddigi kutatási eredmények az alábbi szempontokra hívják fel a figyelmet: a szterikus hatások szerepe nagyobb mint az oldatokban lejátszódó homogén katalitikus reakciókban, a kémiai történet nemcsak a reaktánsok térszerkezete, hanem a szilárd felület geometriája is meghatározza, az adszorpció során - a reakció körülményeitől



32. ábra

függően - nemcsak a reaktáns konformációja, hanem a katalizátor felületi rendezettsége is megváltozik, azaz kölcsönösen hatnak egymásra, meghatározó tényező a geometriai összhang kialakulása a felület és a reaktáns között, a reaktáns a legkevésbé gátolt oldalról adszorbeálódik a felület-re, a reagáló molekuláknak térben hozzá kell férniök az aktív centrumokhoz, a sztereokémiai és elektronikus tényezők általában nem választhatók szét.

Az összefoglaló jellegű áttekintést legyen szabad zárnom az alábbi következtetésekkel, illetve megjegyzésekkel:

- úgy tűnik, a homogén katalitikus folyamatokra vonatkozó térkémi törvényszerűségek célszerű módosításokkal, eredményesen alkalmazhatók a heterogén fémkatalitikus folyamatok értelmezésére;
- ugyanakkor sajnálattal kell megállapítani, hogy olyan általános törvényszerűségek felállítására még nem került sor, amelyekkel egy reakció sztereokémiai lefutását előre meg lehetne mondani;
- az eddigi vizsgálatok igazolták, hogy a sztereokémiai vizsgálatok lényeges ismereteket nyújtanak a reakciómechanizmusok felderítéséhez;
- nagy jelentőségűnek kell tartanunk, hogy a heterogén katalitikus folyamatok sztereokémiájára vonatkozó vizsgálatok eredményei ma már nélkülözhetetlenek a szintetikus szerves kémia gyakorlatában;
- a heterogén katalitikus királis szintézisek kivitelezése sokoldalú, komplex sztereokémiai tanulmányok és vizsgálatok nélkül nem juthatott volna el a mai produktív szakaszába.

A fentiek alapján látható, hogy még nagy feladatok várnak a kutatókra, hiszen egyetértve a már idézett kongresszussal " a kutatók mélyen bent vannak ugyan az alagútban, de az ismeretek felhalmozódása ellenére ma még csak keresik a fényt az alagút végén".

Mivel ez alól nem kivétel a bemutatott részterület sem, remélhetőleg nagyobb előrelépés várható a jövő évi bázeli szimpóziumtól, amely kiemelt programjává tette a heterogén katalitikus szerves kémiai reakciók sztereokémiája legújabb eredményeinek áttekintését.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak a 320/1986, I/3 1885, T 014315, T 014929 számú pályázatokban nyújtott kutatási támogatásokért.

SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁS*

A GYÓGYSZERANALITIKA SZÉPSÉGEI

GÖRÖG SÁNDOR

a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

Richter Gedeon Gyógyszervegyészeti Gyár Rt

1475 Budapest 10, Pf 27

Tisztelt Elnök Úr! Tisztelt Kémiai Osztály! Kedves Vendégeink!

I.

Közel 37 éve dolgozom analitikusként a gyógyszeriparban. Úgy gondolom, ennyi év után indokolt volt, hogy az erre az előadásra való felkészülés közben feltettem magamnak a kérdést: Mire fel mindez? Mi a gyógyszeranalitika értelme és célja, különös tekintettel az ipari gyógyszeranalízisre? **Miért analizáljuk gyógyszereinket?** Erre a kérdésre két objektív választ fogalmaztam meg. Ezeket fogom bemutatni és röviden kommentálni az előadás bevezetőjében. Maga az előadás egy harmadik, de az előzőekkel ellentétben teljesen szubjektív válasszal fog kezdődni és azt fogom számos példával illusztrálni.

Lássuk tehát a két objektív választ a feltett kérdésekre. Az első, talán kissé fennköltén hivatalos választ úgy fogalmaztam meg, hogy a gyógyszeranalitika értelme és célja, különös tekintettel az ipari gyógyszeranalízisre az, hogy a gyógyszeralapanyagok, ezek gyártási intermedierei, a gyógyszerkutatás termékei (potenciális farmakonok), kisserelt gyógyszerkészítmények, gyógyszerek szennyezései és bomlástermékei, a gyógyszereket ill. metabolitjaikat tartalmazó biológiai minták analitikai vizsgálatával olyan adatok birtokába jussunk, amelyek segítségével hozzájárulhatunk a gyógyszeres terápia maximális hatékonyságához, maximális biztonságához és a gyártási eljárások maximális gazdaságosságához.

* Szemelvények a Magyar Tudományos Akadémián 1996. január 16-án elhangzott székfoglaló előadásból. A szöveg az előadás bevezetését, az összekötő és záró részeket teljes terjedelemben, az ott bemutatott példákat pedig az ábrák és képletek nélkül, rövidített formában tartalmazza. Azonos szöveg megjelenik a Gyógyszerészet c. lapban.

A második válasz lényegesen rövidebb és pragmatikusabb: gyógyszereinket azért analizáljuk, hogy el tudjuk adni őket, vagyis el tudjuk fogadtatni egyrészt a hatóságokkal, másrészt kereskedelmi partnereinkkel, figyelembe véve a gyógyszerek minőségével szemben támasztott követelmények folyamatos, nagy mértékű növekedését.

Erre természetesen azt lehet mondani, hogy ez a két válasz nincs egymással ellentétben, hiszen a hatóságok és a kereskedelmi partnerek is azért emelik folyamatosan igényeiket a gyógyszerek minőségével szemben, hogy ezzel ők is hozzájáruljanak a gyógyszeres terápia biztonságához. Ez igen nagy mértékben valóban így van. Ezek az igények a gyógyszeranalitika eszköztárának az utóbbi években végbement látványos gazdagodásával együtt rendkívüli mértékben megnövelték a gyógyszeres terápia biztonságát. Bizonyos irracionális elemek azonban időnkint belekeverednek a minőségi követelmények növelésébe. Ilyennek kell minősítenem az olyan eseteket, amikor kereskedelmi partnereink az általánosan elfogadott 0,1%-os limit alá menve már 0,01% nagyságrendű szennyezésre vonatkozóan is minőségi és mennyiségi információt kérnek még olyan esetben is, amikor a kérdéses gyógyszer napi dózisa 100 µg körül van. Ebben az esetben a szennyezés napi 10 nanogramm nagyságrendben kerül be a szervezetbe, aminek nyilvánvalóan nincs fiziológiás jelentősége. Egy másik példa gyógyszeralapanyagok nyomoldószer tartalma meghatározásának bizonyos vonatkozásai. Itt gyakran olyan oldószerek mikrogramos mennyiségeinek a szervezetbe való bejutása ellen küzdünk nagy technikai apparátussal és igen költséges analitikai módszerekkel, amelyek környezetünkől vagy élelmiszerekből esetenként nagyságrenddel nagyobb mennyiségben kerülnek be szervezetünkbe. Egy pohár bor elfogyasztása esetén pl. 10 mg nagyságrendben veszünk magunkhoz metanolt, sőt még egy olyan ártatlan italban is mint a paradicsom ivólé - a pektin metil hidroláz enzim működésének következtében - ennek a mennyiségnek a többszöröse is jelen lehet.

További destruktív példák helyett most megadom a harmadik, ígéretem szerint teljesen szubjektív választ a feltett kérdésre, amit akár vallomásnak is tekinthetnek. Miért analizáljuk tehát gyógyszereinket? A már elmondottakon túlmenően azért, mivel számomra a gyógyszeranalitika nemcsak az analitikának, hanem az egész kémiaának legszebb ágazata, amely egyrészt a problémák, a vizsgálandó anyagok végtelen sokféleségével és változatosságával, másrészt pedig a problémák megoldására rendelkezésre álló módszerek hosszú, állandóan növekvő sorával arra készíti a gyógyszeranalitikust, hogy saját magát, ismeretanyagát és szemléletmódját állandóan megújítsa. Ez egy olyan tudományterület, amely az ezt művelő számára nemcsak a problémák megoldása felett érzett örömet szolgáltatja, hanem - amint azt előadásomban igyekszem bemutatni - kifejezetten intellektuális, sőt még azt is megkockáztatom, hogy esztétikai gyönyörűségeket is.

II.

Hogyan jelentkeznek ezek a szépségek a gyógyszeranalitikus számára? Ezt a kérdést két oldalról lehet megközelíteni: a vizsgált problémák és az alkalmazott módszerek oldaláról. Számomra az jelenti az igazi szépséget, ha **kémiai reakciókkal** foglalkozhatok. Lássuk tehát milyen típusú reakciókkal találkozik munkája során a gyógyszeranalitikus.

1. Az első típust azok a reakciók képezik, amelyekkel a **gyógyszereket előállítják**. Az ipari gyógyszeranalitikus feladatai közé tartozik ezeknek a reakcióknak analitikai módszerekkel való vizsgálata. A vizsgálat egyrészt azt célozza, hogy megismerjük a reakció kinetikai és konverzió viszonyait a hozam növelése, optimalása céljából. Másrészt a mellékreakciók felderítésével megalapozhatók a nagy fontosságú szennyezésprofil vizsgálatok. A hosszú pályafutásom alatt megvizsgált számtalan reakció közül példaként fenol-szteroid-metil-éterek cseppfolyós ammóniában fém nátriummal végzett **Birch redukciója** mellékreakcióinak ez utóbbi szempontból való tanulmányozását mutatom be [1,2]. A reakció fontosságát az határozza meg, hogy a redukcióval nyert 3-metoxi-2,5(10)-diének a gyógyászati szempontból nagy fontosságú 19-norszteroidok (pl. nortesztozteron-észterek, noretiszteron, norgesztrel, etinodiol-diacetát, stb.) szintézisének kulcsintermedierjei, a reakció melléktermékeinek megismerése tehát megalapozza a felsorolt gyógyszerek szennyezésprofil vizsgálatát.

A vizsgálatot a Birch redukciót követő sósavas hidrolízis 4-én-3-ketoszteroid típusú nyerstermékének gázkromatográfia-tömegspektrometriás (GC-MS) vizsgálatára alapoztuk, amit analitikai és preparatív nagy hatékonyságú folyadék-kromatográfiás (HPLC), ultraibolya és NMR spektroszkópiás vizsgálatok egészítettek ki. Ezek számos melléktermék felismeréséhez vezettek. Ezek közül a fontosabbak sztereoiszomer 4-én-3-keto, 1-én-3-keto és telített 3-keto származékok, 3-deoxo-4-én, 3-deoxo-1-én, 3-deoxo-1(10)-én, szubsztituátlan 1,3,5(10)-trién származékok valamint 3-metoxi-monoén izomerek.

2. A gyógyszeranalitikus által vizsgálat tárgyává tett másik reakciótípus **gyógyszerek bomlása** mind normális tárolás mind pedig extrém körülmények között. A feladat itt egyrészt a bomlási reakció kémiájának tisztázása, bomlásspecifikus analitikai módszer kidolgozása a reakció követésére, mennyiségi értékelésére, másrészt kinetikai vizsgálatok elvégzése, amelyek lehetővé teszik az Arrhenius egyenlet alkalmazását.

Az első feladattípus példaként az **Arduán** injekció hatóanyagának, **pipecuronium-bromidnak** stabilitás vizsgálatát mutatom be [3]. Itt az oxidatív bomlás a 16-os helyzetű metil-piperazin csoporton játszódik le és 2',3'-dehidro-pipecuronium-bromidhoz vezet. Mivel ezt az intenzív ultraibolya spektrummal rendelkező bomlásterméket folyadékkromatográfiás mérése során erősen túlértékeljük a spektrofotometri-

ásan csak igen gyengén aktív pipecuronium-bromidban való mérése során, a mérés validálása és a bomlástermék/ szennyezés standard mennyiségi jellemzése céljából szükség volt a HPLC-től és UV spektrofotometriától teljesen független módszerre: ezt az NMR spektroszkópiában találtuk meg. A mérések során 4-androsztén-3,17-diont használtunk belső standardként. A bomlástermék vinil protonjainak 5,26 és 6,19 ppm-nél megjelenő dublettjeinek ill. a belső standard 4-es helyzetű protonja 5,67 ppm-nél levő szingulettjének integráljaiból a bemérések és a molekulasúlyok figyelembevételével a bomlástermék ismeretlen koncentrációja kiszámítható.

Az extrém körülmények között végbemenő bomlási folyamatok kinetikai vizsgálatára a példa a klinikai kipróbálás alatt álló **posatiirelin** nevű tripeptid (L-Kpc-L-Leu-L-Pro-NH₂) 0,01 M sósavban ill. nátrium-hidroxidban lejátszódó bomlásának vizsgálata HPLC módszerrel [4,5]. Megállapítható volt, hogy savas közegben a főreakció a ketopipekolinsav egység laktám gyűrűjének hidrolitikus felhasadása amino-adipinsav egységgé, amit csak kisebb mértékben kísér a terminális prolin-amid egység savvá való hasadása. Hasonló a helyzet lúgos közegben azzal a különbséggel, hogy itt főreakcióként jelentkezik az L-Kpc egység epimerizációja is D-Kpc-vé. A reakciósebességek hőmérséklet függésének vizsgálata és az ennek során nyert, lúgos közegben egymást metsző Arrhenius egyenesek tanulmányozása során azt lehetett megállapítani, hogy az epimerizáció aktiválási energiája nagyobb mint a lúgos hidrolizisé: alacsony hőmérsékleten az utóbbi, 50°C felett pedig az előbbi reakció sebessége a nagyobb.

3. A harmadik reakciótypus, amellyel munkája során a gyógyszeranalitikus találkozott, gyógyszerek élő szervezetben végbemenő **metabolizmusa**. Itt az elsődleges feladat a metabolitok szerkezetének meghatározása. Példaként egy ilyen komplex vizsgálat egy részfeladatának megoldását mutatom be. A klinikai kipróbálás alatt álló **bisaramil** patkány vizelet metabolitjainak vizsgálata során az oszlopkromatográfiásan elkülönített poláris frakcióban fordított fázisú HPLC módszerrel két nagyobb metabolitot találtunk. A HPLC-MS vizsgálatok szerint ezek a molekula p-klór-benzoil egységén mono-, ill. dihidroxilezett származékok. A hidroxil csoportok kötődési helyét a folyadékkromatográf diódasoros UV-detektorával nyert ultraibolya spektrumok alapján határoztuk meg [2].

4. A gyógyszeranalitikus nemcsak vizsgálja, hanem fel is használhatja a **kémiai reakciókat** saját **analitikai feladatainak megoldására**. Gyógyszeranalitikusi pályám kezdetén, a 60-as - 70-es években, az analitikus rendelkezésére álló műszeres technikáknak akkor még (különösen hazai viszonylatban) igen szerény szerény színvonala miatt kémiai reakciók alkalmazása a feladatok megoldására nélkülözhetetlen volt. A nagy teljesítőképességű spektroszkópiás és kromatográfiás módszerek elterjedésével a kémiai reakciók szerepe a gyógyszeranalitikában természetesen némileg csökkent

ugyan, de a származékképzési reakciók ma is fontos eszközei a gyakorlati feladatok megoldásának. Így magam is kitűnően tudom egész a mai napig alkalmazni a korábban különösen a szteroid analitika [6-8] és a spektrofotometriás analízis [9] területén kidolgozott, kémiai reakciókon alapuló módszereket vagy legalábbis az ezekkel a reakciókkal szerzett tapasztalatokat új analitikai feladatok korszerű módszerekkel való megoldása során is.

Az elmondottakra első példaként ecetsav-hangyasav vegyes anhidriddel mint analitikai reagenssel kapcsolatos tapasztalatainkat ismertetem. Ezt pályám kezdetén vezettük be a **titrimetriás analízisbe** tercier aminok primer és szekunder aminok jelenlétében való szelektív meghatározására [10]. Ennek a reagensnek előnyei az erre a célra általánosan alkalmazott ecetsav-anhidriddel szemben a sokkal nagyobb reakcióképesség és a keletkező savamidok sokkal kisebb bázicitása. Évtizedekkel később ugyanezt a reakciót sikerrel alkalmaztuk a jelenkori gyógyszeranalitika egyik legfontosabb feladatköre, az enantiomerek kromatográfiás elválasztásán alapuló **királis analitika** területén. Ismeretes u.i., hogy szabad primer aminocsoportot tartalmazó vegyületek enantiomerjei csak igen gyengén választhatók el az ez idő szerint kereskedelmi forgalomban levő egyik legnagyobb teljesítőképességű királis HPLC oszlop, az immobilizált α_1 savas glikoproteint tartalmazó Chiral AGP segítségével. Amint azt alanin-benzilészter enantiomerek elválasztásának példáján bemutatom, a probléma megoldható volt az utóbbi α -aminocsoportjának a fenti reagenssel való formilezése segítségével [11].

Hasonlóan "újáéleszthető" volt az a kettős származékképzésen alapuló módszer, amit még a 70-es évek kezdetén dolgoztunk ki 21-amino-, ill. 21-hidroxi-kortikoszteroidok meghatározására. Az előbbieket u.i. szelektíven oxidálhatók higany(II)-kloriddal 20-keto-21-aldehid származékká. Ez a reakció kihasználható volt ilyen származékok igen szelektív meghatározására a keletkező higany(I)-klorid **gravimetriás** mérése [12] alapján, **vékonyréteg-kromatográfiás** detektálásukra [13] és - 4,5-dimetil-o-feniléndiaminos kondenzáció mint második reakció után - **spektrofotometriás** [14] meghatározásukra. Ezek a módszerek igen hasznosnak bizonyultak a **mazipredont** tartalmazó **Depersolon** készítmények analízisének és stabilitásvizsgálatánál. A spektrofotometriás módszer 21-hidroxi-kortikoszteroidokra is alkalmazható; ez esetben azonban réz(II)-acetátot kell alkalmazni oxidálószerként [15]. Ez utóbbi reakciók egy japán kutatócsoporttal való együttműködés eredményeként új alkalmazást nyertek mint egy előzetes derivatizációs módszer reakciói 21-hidroxi-kortikoszteroidok vizeletből való **nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfiás** meghatározásánál [16].

Számos más kondenzációs típusú reakciót is alkalmaztam pályám első szakaszán elsősorban **spektrofotometriás** vizsgálatokban. Így pl. bevezettem a dietil-oxalátos

Claisen kondenzációt aktív metilénsoportot tartalmazó ketoszteroidok analizésére [17,18], anilinnel [19] ill. 2-nitro-fenil-hidrazinnal [20] való kondenzációt spektrofotometriásan inaktív karbonsavak meghatározására, piridint mint analitikai reagenst 21-halo-, ill. 21-aktív észtert tartalmazó kortikoszteroidok mérésére [21]. Ezekkel a - ma már korszerűtlennek tekinthető és általunk sem használt - módszerekkel szerzett tapasztalataink kitűnően gyümölcsöztethetők voltak aktuális analitikai feladatok korszerű módszerekkel való megoldása során. Így pl. a védett aminocsoportot tartalmazó aminosavak ill. aktív észterek **enantiomer tisztaságának HPLC módszerrel** való meghatározására bevezettük a homokirális O-(4-nitro-benzil)-tirozin-etilészter reagenteket. A szabad karbonsavak esetén DCC-s, aktív észterek esetén pedig a nélküli kondenzáció során képződő diasztereomer párok akirális HPLC oszlopokon jól elválaszthatók és az enantiomer szennyezések mérhetők [22,23]. Végül a legkorszerűbb gyógyszeranalitikai technika a **kapilláris elektroforézis** területén is sikerrel alkalmaztunk egy kondenzációs reakción alapuló származékképzési módszert: az elektromos töltést nem tartalmazó, tehát elektromos térben nem vándorló lipofil ketoszteroidok is vizsgálhatóvá válnak ezzel a módszerrel, ha keto csoportjaikat előzetesen kondenzáljuk Girard P- vagy T-reagentekkel. Ezzel a módszerrel számos ketoszteroid elválasztási feladat volt megoldható az UV detektálhatóság egyidejű javítása mellett [24].

Végül megemlítem, hogy a klasszikus értelemben vett, kovalens kötések képződésén alapuló származékképzési reakciókon túlmenően a korszerű gyógyszeranalitikában egyre nagyobb szerephez jutnak a dinamikus addukt-képzésen, pl. **ionpár-képzésen** alapuló módszerek. Perkloráttal alkotott ionpárok képzésén alapuló **HPLC** módszer segítségével pl. számos kényes elválasztási problémát sikerült megoldanunk peptidek és szteroidok körében így pl. **pipecuronium bromid** szennyezéseinek (köztük a már említett 2',3'-dehidro származéknak) elválasztását [25].

III.

Előadásom második felében egy jelenséget szeretnék bemutatni és azt egy példával illusztrálni. Ezt **Menuhin-effektusnak** neveztem el. Yehudi Menuhin, a kiváló hegedűművész olyan analógia kapcsán került bele ebbe a képbe, hogy számos más szólómuzsikus pályatársával együtt, Pablo Casaltól egészen Vásári Tamásig, pályája második felében ő is egyre gyakrabban cseréli fel szólóhangszerét a karmesteri pálcával. Természetesen nem szeretném a magam jelentőségét az analitika területén összehasonlítani Yehudi Menuhin jelentőségével az egyetemes zenekultúrában. A motivációját sem ismerem, ami erre lépésre készíti. A párhuzamosságot ott érzem, hogy számos más, vezető pozícióba került gyógyszeranalitikus pályatársamhoz hasonlóan nekem is be kellett látnom, hogy a rendkívül gyors fejlődés következtében előbb-utóbb

le kell mondanom még azoknak a gyógyszeranalitikai technikáknak aktív műveléséről is, amikben ifjabb koromban bizonyos eredményeket értem, hiszen fiatalabb munkatársaim hovatovább már a közelébe sem engednek az új generációjú, kompjuterizált műszereknek. Mi marad ezek után a magamfajta, vezető pozícióba került, de a gyógyszeranalitikát még magas hőfokon szerető kutató számára? A karmesteri pálcá! Ilyen tevékenységre napjainkban, a specializáció korában egyre nagyobb szükség van. A jelenkori gyógyszeranalitikában a feladatok száma és bonyolultsága egyre növekszik és velük együtt nő a megoldásukra rendelkezésre álló analitikai technikák száma és bonyolultsága is. A feladatok gyors és hatékony megoldása céljából ezeket a technikákat egyidejűleg és összehangoltan kell alkalmazni: ez igényeli a karmesteri tevékenységet. Ez a tevékenység annyi intellektuális örömet hoz magával, hogy az bőven kárpótol azért a veszteségért, amit a műszeres mérés direkt lehetőségének elvesztése okoz. Úgy gondolom, hogy ez hasonló lehet ahhoz az örömhöz, amit Yehudi Menuhin és pályatársai éreznek akkor, amikor a saját szólóhangszereikkel megszerzett tapasztalataikat és a zenéről ily módon kialakított képüket egy magasabb szinten, a zenekaron keresztül is ki tudják fejezni.

Az elmondottakra egyetlen példát szeretnék ismertetni, ahol egy gyakorlati feladat gyors megoldása szinte valamennyi rendelkezésünkre álló analitikai technika összehangolt, komplex alkalmazását igényelte. A feladat **norgesztrel szennyezésprofil vizsgálata** során került előtérbe. Ennek a totálszintézissel előállított szteroidnak bonyolult szintézise és a sokféle mellékreakció lehetőség miatt igen bonyolult a szennyezésprofilja is; ezzel korábbi közleményeinkben foglalkoztunk [2,26]. A minőségi követelményeknek a Bevezetésben említett emelkedése miatt szükségessé vált egy addig részletesen nem tanulmányozott, az USP-XXIII **vékonyréteg-kromatográfiás** rendszerében 0,83-as R_f értéknél megjelenő, kis intenzitású folt vizsgálata, amelynek mennyiségére vonatkozóan foszfor-molibdénsavas előhívás utáni **denzitometráls** segítségével lehetett (főanyagban kifejezett) adatokhoz jutni. A folt direkt **reflexiós UV spektruma** és a folt elúciót követő **UV spektrofotometriás és tömegspektrometriás** vizsgálatok során nyert spektrumok tanulmányozása során megállapítható volt, hogy a szennyezés a teljesen újszerű 3,17-bisz-etinil szerkezettel rendelkezik, ahol a 3-as helyzetű etinilcsoport két kettős kötéssel van konjugációban. A szennyezés keletkezésének magyarázata a szintézis utolsó intermedierjének, a 13-etil-4-gonén-3,17-dionnak nem teljesen regio szelektív etinilezése a 17-es helyzetben, amikor is csekély mennyiségben 3-etinil vegyület is keletkezik. Ennek a karbinolnak az etinilezési reakcióelegy feldolgozása során végbemenő savkatalizálta dehidratálása vezet az említett dienin típusú szennyezéshez. A kettős kötések helyzetét az UV spektrumok tanulmányozása és a

Woodward szabály alkalmazása révén csak valószínűsíteni lehetett. A pontos meghatározás céljából a **szintetikus** előállított bisz-etinil-karbinol **preparatív HPLC** módszerrel való frakcionálása majd UV-spektrofotometriás módszerrel követett savkatalizált dehidratálása útján a szennyezés előállítható volt és az így nyert mintából **NMR spektroszkópia** segítségével a kettős kötések helye és így a szennyezés pontos szerkezete is megállapítható volt: 13-etil-3,17 α -dietinil-3,5-gonadien-17-ol. A szintetizált anyag és a keresett szennyezés azonosságát az UV spektrumok azonosságán túlmenően a vékonyréteg-kromatográfiás R_f értékek valamint a **nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfiás (HPLC)** és **gázkromatográfiás** retenciós idők azonossága is bizonyította.

A bisz-etinil-karbinol ($\lambda_{\max} = 205 \text{ nm}$) dehidratálásának már említett UV spektrofotometriás követése során azt az érdekes megfigyelést tettük, hogy a reakció nem egy lépésben megy végbe. Először (tömegspektrometriásan és NMR spektroszkópiával igazoltan) hidroxil-vándorlás révén 13-etil-3,17 α -dietinil-3-gonén-5 β ,17-diol keletkezik (225 nm) majd ez alakul át az azonosított szennyezéssé (268 nm). Ennek további lassú (gyakorlati szempontból már nem jelentős) átalakulása egy 279 nm-nél abszorpciós maximummal rendelkező terméké valószínűleg a hármas kötés víz-addíciójának következménye. A három lépés során előálló négy szerkezet egymástól jól elkülönülő UV spektrumai és ezek időben igen jól követhető átalakulásai egymásba a szakmai örömkön túlmenően intellektuális, sőt olyan esztétikai élvezetet is jelentenek a gyógyszeranalitikus számára, ami összemérhető azzal az élvezettel, amihez egy nagy képtárban egy világhírű festmény szemlélése során lehet jutni. Egy-egy spektrumot kiragadva a sorozatból azok végtelenül leegyszerűsített, megnyúlt formáinak feszültsége nekem egy **El Greco** kép extatikus áhitatát idézi. Ha viszont az átmeneti állapotokat reprezentáló spektrumok egymásra rakódó lágy formáinak összességét szemléljük, akkor az egy impresszionista festménynek, pl. egy **Renoir** vászonnak hangulatát hozza el számomra.

Visszatérve az gyógyszeranalitika realitásaihoz, az említett HPLC módszer és a szintetikus előállított szennyezésstandard lehetővé tették a szennyezés pontos mennyiségi meghatározását. Ennek eredményét összevetve a már ugyancsak említett foszfor-molibdén-savas denzitometrálas eredményeivel csekély (0,01% nagyságrendű), de egyértelmű eltérés mutatkozott, ami azt jelezte, hogy az USP XXIII vékonyréteg-kromatográfiás rendszere nem eléggé szelektív: az ott észlelt folt alatt egy másik is van. Egy másik apoláris anyag jelenlétét szelektivebb VRK rendszer kidolgozásával és az említett HPLC módszerrel ki is lehetett mutatni. Szerkezetét **GC-MS** módszerrel határoztuk meg: 13-etil-17 α -etinil-4-gonén-17-ol. Ennek a 3-deoxo-norgesztrelnak keletkezése az előadásom elején tárgyalt Birch redukció ott bemutatott egyik mellékreakciója alapján értelmezhető. Mennyiségi mérése legcélszerűbben gázkromatográfiásan végezhető el. A két szennyezés mennyiségére HPLC ill. gázkromatográfiás módszerrel

nyert eredmények összege már jól egyezik a foszfor-molibdénsavas denzitometrálassal nyert értékkel, jelezvén azt, hogy a problémát nem kevesebb mint tíz technika összehangolt alkalmazásával sikerült megoldani.

IV.

A Menuhin-effektus bevezetése és illusztrálása után szeretném bevezetni a **Menuhin-Kaszparov-effektust** is. Kaszparov, a sakkbajnok úgy került bele ebbe a képe, hogy ő is mint az élsakkozók általában rengeteg szimultán partit játszik. A gyógyszer-analitikus-karmester élete, munkája ehhez hasonlóan szimultán "partik" sorozatából áll hiszen általában az előzőekben ismertetett feladathoz hasonló további 6-8 feladattal kell egyidejűleg foglalkoznia. A zenekari analógiánál maradván ez kb. annyit jelent, mintha a karmesternek ugyanazokkal a zenészekkel és hangszerekkel 6-8 zeneművet nem egymást követően hanem szimultán kellene eljátszani, ami nem kis nehézséget jelentene mind a karmester mind a zenészek számára. Ha ehhez hozzávesszük azt, hogy egy ipari munkahelyen az időtényezőnek, pontosabban a határidőtényezőnek is komoly szerepe van, ez még csak növeli a nehézségeket. Ismét visszatérve a zenekari analógiához, ez olyan mintha a szimultán előadott 6-8 zenemű előadásához rendelkezésre álló idő korlátozva lenne pl. fél órára. Ez olyan zeneművek esetén mint pl. egy Bach Brandenburgi verseny vagy egy Mozart Symphonia Concertante újabb, extra problémát már nem jelent az előadók számára, de ha a zeneművek között olyanok is vannak mint pl. Bruckner VII. Szimfóniája vagy Wagner "Istenek alkonya" c. zenedrámája, akkor a nehézségek hatványozódnak.

A vázolt nehézségekért azonban bőségesen kárpótolnak a problémák megoldása kapcsán érzett elégedettség és az ezek kapcsolatos intellektuális örömök. Remélem, hogy a felsorolt példák segítségével sikerült megértetnem Önökkel azt, hogy miért választottam előadásom címéül a **gyógyszeranalitika szépségeit**.

V.

Előadásom végére érve szeretnék **köszönetet mondani** mindazoknak, akik közvetlenül vagy közvetve hozzájárultak ahhoz, hogy ma ki tudtam állni Önök elé ennek a székfoglaló előadásnak megtartására. Az első csoportban azoknak mondok köszönetet, akik szakmai fejlődésem elősegítésével járultak hozzá eredményeimhez. Ezek közül elsőként édesapámra, **dr. Görög Dénesre** emlékezem, akitől kisgyermek koromban a kémiai gondolkodás alapjait sajátítottam el. Kitűnő középiskolai kémia tanárimról, **Diósy Ákosról** és **Pauer Istvánról** való megemlékezés után azt szeretném elmondani, hogy egész tudományos pályámat meghatározó jelentőségű volt az a néhány év, amit a

Szegedi Tudományegyetem **dr. Szabó Zoltán** akadémikus vezette Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetében **dr. Beck Mihály** diplomázójaként majd disszertánsaként töltöttem el. A Richterben a gyógyszeranalitika alapjait **dr. Nyiredy Szabolcstól** tanultam meg, gyógyszeranalitikus kutatóvá pedig a **dr. Gyenes István** mellett eltöltött évek alatt váltam. Amit ez alatt az idő alatt a gyógyszerkutatásról megtanultam, azt nagyrészt **dr. Fekete Györgynek** köszönhetem, itt azonban köszönetet szeretnék mondani nagyszámú nem-analitikus kollégámnak is, akiktől a problémák közös megoldása során minden segítséget megkaptam és akiktől igen sokat tanultam.

A második csoportban azoknak mondok köszönetet, akik a feltételeket biztosították munkámhoz, elsősorban **Pillich Lajos** elnök úrnak, aki a gyárba való belépésem napjától egészen a mai napig kitüntető figyelemmel kísérte fejlődésemet. Biztatása, segítsége nagyon sokat segített munkám során. Vezérigazgatói ill. tudományos vezetői minőségben hosszú ideig élveztem **dr. Varga Edit** és **dr. Fekete György**, majd rövidebb ideig **Szolnoki József** és **Simonovits Emília** támogatását. Végül jelenlegi vezetőimnek **Bogsch Erik** vezérigazgató úrnak és **dr. Vas Ádám** kutatási igazgató úrnak köszönöm meg azt, hogy tőlük munkám sikeres elvégzéséhez minden erkölcsi és anyagi támogatást megkapok.

Végezetül az itt ismertetett kísérleti munkában közvetlenül résztvevő munkatársaimnak mondok köszönetet lelkes, pontos, invenciózus munkájukért, ami nélkül ez az előadás nem születhetett volna meg. Először **Bihari Mária**, **dr. Csizér Éva**, **Herényi Bulcsu** és **dr. Szepesi Gábor** volt munkatársaim munkáját köszönöm meg. Köszönettel tartozom jelenlegi munkatársaimnak, akik az előadásomban szerephez jutott analitikai technikák kiváló művelői, így a **dr. Gazdag Mária** vezette Minőségfejlesztési Kutatólaboratórium munkatársainak (**Gilányiné Oszthaimer Éva**, **Kemenesné dr. Bakos Piroska**, **Mihályfi Katalin**, **Zsoldosné Babják Mónika**), a **dr. Horváth Péter** vezette Alkalmazott Fizikai-kémiai Kutatólaboratórium munkatársainak (**Dravec Ferenc**, **dr. Halmos Zoltánné**, **Kerekesné dr. Lánosz Krisztina**, **Laukó Anna**, **Rényei Márta**, **dr. Trischler Ferenc**, **Varga Katalin**) és az ifj. **dr. Szántay Csaba** vezette Szerkezetkutatási Laboratórium munkatársainak (**Balogh Gábor**, **Brlik János**, **Csehi Attila**, **Demeter Ádám**, **dr. Hegedüs Béla**).

Neveik felsorolása nélkül köszönetet mondok a kísérleti munkában nagy szerepet vállaló technikus munkatársaimnak kitűnő munkájukért, kivételt téve közvetlen munkatársammal **Doktor Nándorné Etelkával**, aki egyebek mellett az előadás ábranyagának összeállításáért érdemel köszönetet.

Végezetül Önöknek köszönöm meg, Tisztelt Hallgatóim, hogy ilyen, számomra megtisztelően nagy számban jöttek el ide és meghallgatták gondolataimat a gyógyszeranalitika szépségeiről.

Irodalom

1. Görög, S., Laukó, A., Aranyl, A., Balogh, G., Halmos, Zs.: Abstract Book, 5th International Symposium on Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Stockholm, 1994, p 10, Swedish Academy of Pharmaceutical Sciences, Stockholm, 1994.
2. Görög, S., Bihari, M., Csilzér, É., Dravecz, F., Gazdag, M., Herényi, B.: J. Pharm. Biomed. Anal. *14*, 85 (1996).
3. Görög, S., Balogh, G., Gazdag, M.: J. Pharm. Biomed. Anal., *9*, 829 (1991).
4. Görög, S., Gazdag, M., Herényi, B., Horváth, P., Kemenes-Bakos, P., Mihályfi, K.: "The Role of Analytical Methods in Drug Development" in D. Littlejohn, T.D. Thornburn-Burns (ed.) Reviews on Analytical Chemistry, The Royal Society of Chemistry (Cambridge), pp 349-362, 1994.
5. Görög, S., Gazdag, M., Herényi, B., Horváth, P., Kemenes-Bakos, P., Laukó, A., Mihályfi, K.: Magy. Kém. Lapja, *49*, 409 (1994).
6. Görög, S., Szász, Gy.: Analysis of Steroid Hormone Drugs, Akadémiai Kiadó (Budapest) - Elsevier (Amsterdam), 1978.
7. Görög, S.: Quantitative Analysis of Steroids, Akadémiai Kiadó (Budapest) - Elsevier (Amsterdam), 1982.
8. Görög, S. (ed.): Steroid Analysis in the Pharmaceutical Industry, Ellis Horwood (Chichester) 1989.
9. a. Görög, S.: Spektrofotometriás gyógyszeranalízis, Akadémiai Kiadó (Budapest), 1994
b. Görög, S.: Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis, CRC Press (Boca Raton), 1995.
10. Görög, S., Szepesi, G.: Z. Anal. Chem., *251*, 303 (1970).
11. Görög, S., Herényi, B.: J. Pharm. Biomed. Anal., *8*, 837 (1990).
12. Görög, S., Tuba, Z., Egyed, I.: Analyst, *94*, 1044 (1969).
13. Görög, S., Hajós, Gy.: J. Chromatogr., *43*, 541 (1969).
14. Görög, S., Szepesi, G.: Analyst, *97*, 519 (1972).
15. Görög, S., Szepesi, G.: Analyst. Chem., *44*, 1079 (1972).
16. Yoshitake, T., Hara, S., Yamaguchi, M., Nakamura, M., Ohkura, Y., Görög, S.: J. Chromatogr., *489*, 364 (1989).
17. Görög, S.: Analyst. Chem., *42*, 560 (1970).
18. Görög, S.: Analyst, *96*, 437 (1971).
19. Görög, S., Rényei, M.: Acta Chim. Hung., *115*, 65 (1984).
20. Görög, S., Laukó, A., Rényei, M., Hegedüs, B.: J. Pharm. Biomed. Anal., *1*, 497 (1983).
21. Görög, S., Tuba, Z.: Analyst, *97*, 523 (1972).
22. Görög, S., Herényi, B., Löw, M.: J. Chromatogr., *353*, 417 (1986).
23. Görög, S., Gazdag, M.: J. Chromatogr. Biomed. Appl., *659*, 51 (1994).
24. Görög, S., Gazdag, M., Kemenes-Bakos, P.: J. Pharm. Biomed. Anal., *14*, 000 (1994).
25. Gazdag, M., Babják, M., Kemenes-Bakos, P., Görög, S.: J. Chromatogr., *550*, 639 (1991).
26. Görög, S., Herényi, B.: J. Chromatogr., *400*, 177 (1987).

SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁS*

BARANGOLÁSOK KRISTÁLYRÁCSOKBAN
in memoriam Náray-Szabó István

KÁLMÁN ALAJOS
az MTA levelező tagja

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete,
1525 Budapest, Pf. 17.

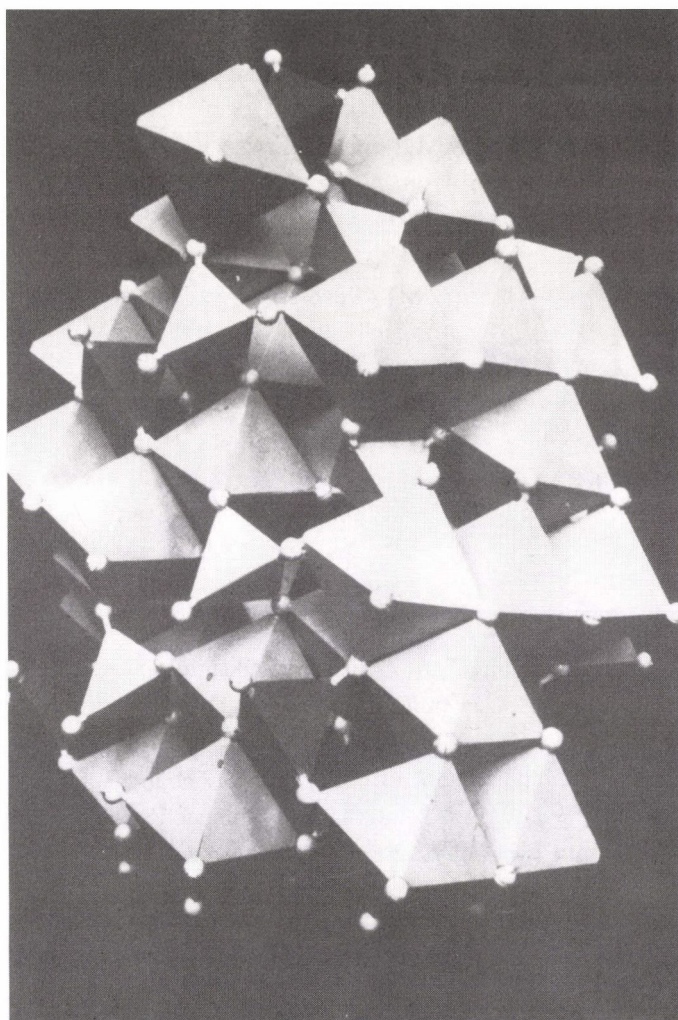
*"Árnyéka az elköltözöttnek sírod
felett zeng az engesztelő szózat!"*

Elnök Úr, tisztelt Osztály, hölgyeim és uraim!

A Kölcsey idézet nem véletlenül hangzott el ajkamról! Székfoglaló előadásomat mesteremnek Náray-Szabó István emlékének kívánom szentelni, akit az Osztály 50 éve 1945-ben választott meg levelező tagjának, két évvel később azonban "a köztársaság elleni összeesküvés" vádjával ártatlanul négy év börtönbüntetésre ítélték, és megfosztottak akadémiai tagságától. Az internálással folytatódó évek után Schay Géza akadémikus meghívására 1957-től 1972-ben bekövetkezett haláláig a Központi Kémiai Kutató Intézet munkatársa. Életében elégtételt nem kapott, politikai rehabilitálását csak a rendszerváltozás hozta meg. Visszanyerte akadémiai tagságát, majd az Osztály felterjesztésére 1990-ben posztumusz Széchenyi-díjat kapott. A kémiai krisztallográfia kialakulásában betöltött úttörő szerepének az azt megillető méltatása még nem történt meg. Székfoglaló előadásom ennek a kezdete szeretne lenni.

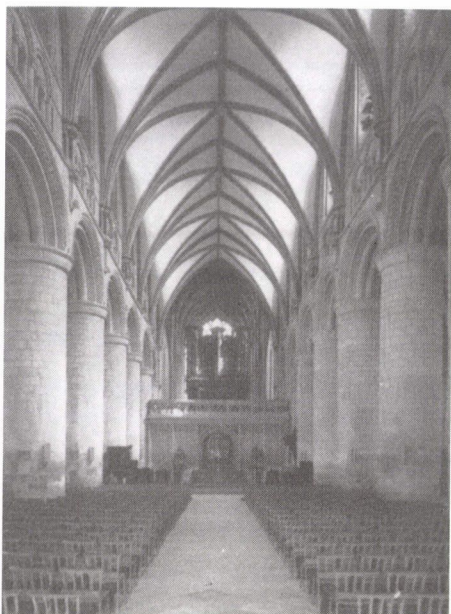
Ha Náray-Szabó jelentőségét a kristálykémia úttörői között egy mondattal akarjuk jellemezni, akkor a monoklin, gyakran kereszt alakzatban növekedő alumíniumszilikát a *staurolit* 1929-ben általa meghatározott bonyolult szerkezetét [1] célszerű megemlítenem (1. ábra). E térrács értelmezése során ugyanis felismeri, hogy abban mint rész az egészben bennefoglaltatik az ugyancsak általa meghatározott *kianit* (Al_2SiO_5) szerkezete [2]. A szilikátszerkezetek között *összefüggés* felismerésének jelentőségét napja-

* Elhangzott 1996. február 20-án



1. ábra. A stanrolit nevű alumíniumszilikát kristályszerkezete

inkban a fehérjeszerkezetek *genetikus* összefüggéseinek értelmezésénél mérhetjük fel igazán! Hogy példám érthetőbbé tegyem, figyelmükbe ajánlom a rózsák háborújában szerepet játszó Tewkesbury apátság (2. ábra) és a közeli gloucesteri katedrális (3. ábra) súlyos norman-román oszlopai közötti hasonlóságot. A kristályok ugyanis a természet alkotta bonyolult háromdimenziós katedrálisoknak tekinthetők, ezen belül a Náray-Szabó által is tanulmányozott szerves kristályszerkezetek modelljeit a román katedrálisokhoz hasonlíthatjuk. Az általam harminc év óta vizsgált szerves molekulakristályok modelljei inkább a légiesebb gótikus katedrálisokra hasonlítanak (4. ábra). Mind a katedrálisokat, (bár legfeljebb két dimenzióban: hosszház és keresztház) mind a



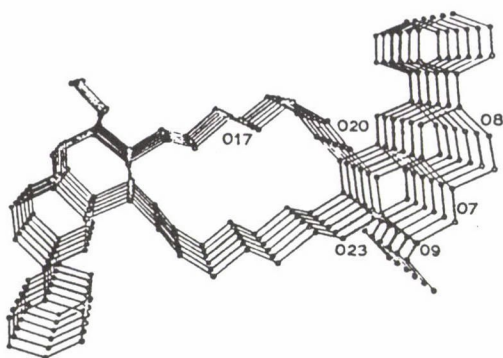
2. ábra. A gloucesteri katedrális román hajója



3. ábra. A Tewkesbury apátság román hajója



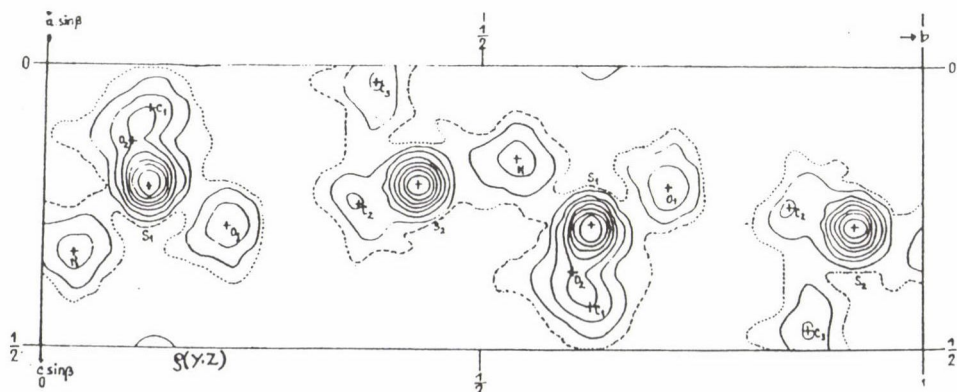
4. ábra. A wellsi katedrális koragótikus hajója



5. ábra. Egy kétfogású C_2 szimmetriatengely körül elhelyezkedő 18-tagú koronaétermolekula translációja a kristályrácsban

kristályokat a *transzláció* (5. ábra) hozza létre. Csak míg a katedrálisokban a translációk száma 10-es, addig a kristályokban milliós nagyságrendű. Azonban transláció nélkül nemigen épült fel középkori katedrális. Transzláció nélkül nincs kristályrács, nincs szupramolekula és szupramolekuláris kémia.

Különös véletlen, hogy éppen harminc éve 1966 február 20-án készült el Pármában a monoklin S,S-dimetil-N-mezilszulfonilimin kristályról a második Fourier szintézisem (6. ábra), melyből életem első szerves molekulájának szerkezetét kiolvashattam. A két nagy maximum - két kénatom - között jól látható a hídát képező nitrogén, balról két elkentebb folt a két metil-szén, míg jobbról egy oxigén ismerhető fel. Mellette egy nagyobb folt a másik oxigén és a mezil csoport szenének átlapolása látható. Ez a szerkezetmeghatározás [3] indította el Magyarországon a röntgendiffrakció szisztematikus alkalmazását a szerves kémiában. Három évtizedre meghatározta gyümölcsöző



6. ábra. Az S,S-dimetil-N-mezilszulfonilimin kristályszerkezetének az xz tengelyre merőleges kétdimenziós Fourier szintézise

kapcsolatomat az ELTE Szerves Kémiai Tanszékével, különösen Kucsman Árpád és Kapovits István professzorokkal. Harminc év alatt a tempó felgyorsult, s amint azt 1. táblázat mutatja meglehetősen különböző témákból publikált szerkezetmeghatározásaim száma meghaladja a 320-t sőt a 350-t is, ha beszámítom a még nem publikált szerkezeteket is.

Miről beszéljek tehát Önöknek? Szinte bármelyik témacsoport lehetne előadásom gerince, de félek, hogy így túlságosan egyoldalú és unalmas lenne. Lehet, hogy a legújabb kutatásaimról az *izostrukturalitás* jelenségének feltárásáról kéne beszélnem? Nos egy éve az Osztály zárt ülésén erről beszámoltam, s nincs okom, hogy ismételjem magamat. Remélem, hogy az izostrukturalitásról, a közelmúltban elért meglepő eredményeink birtokában s azok teljes feldolgozása után, megfelelő idő elteltével a tisztelt Osztály előtt majd ismét beszámolhatok. Ezért, egy kedves hasonlatot kölcsönözve a székfoglalóját januárban tartó Görög Sándor tagtársamtól, magamat csupán egy kama-razenekar, maximum egy kvartett első hegedűsének tekintve, egy a mai napra komponált szonettel kívánok kedveskedni Önöknek.

1. táblázat.

Az 1966 és 1996 között meghatározott kristályszerkezetek
fő csoportjai és a vizsgált krisztallográfiai problémák

Témacsoportok	A szerkezetek száma	Krisztallográfiai problémák
IMIDAZOLOK, TRIAZOLOK, OXAZINOK,.....:	82	<i>SZTEREOIZOMÉRIA</i>
SZULFIDOK, SZULFOXIDOK, SZULFIMINEK, SZULFÓNÍUM SÓK és SZULFURÁNOK:	68	<i>és TAUTOMÉRIA</i>
TIAZOLINOK és TIAZINOK:	39	<i>POLIMORFIA (KONFOR-</i>
IZOKINOLIN és VINKAMIN SZÁRMAZÉKOK:	25	<i>MÁCIÓS, PSZEUDO, stb.).</i>
SZÉNHIDRÁTOK és NUKLEOZIDOK:	28	<i>IZOSTRUKTURALITÁS</i>
KARBAZIDOK és FÉMKOMPLEXEIK:	14	<i>(IZOMORFIA)</i>
SZTEREIDOK (KARDENOLIDOK, stb.):	24	<i>MOLEKULÁRIS</i>
KORONAÉTEREK és EGYÉB KLATRÁTOK:	12	<i>RENDEZETLENSÉGEK</i>
EGYÉB S és P, továbbá Si, stb. VEGYÜLETEK:	13	<i>és GYŰRŰKONFORMÁCIÓK</i>
EGYÉB HETEROCIKLUSOS VEGYÜLETEK:	15	<i>VIZSGÁLATA</i>

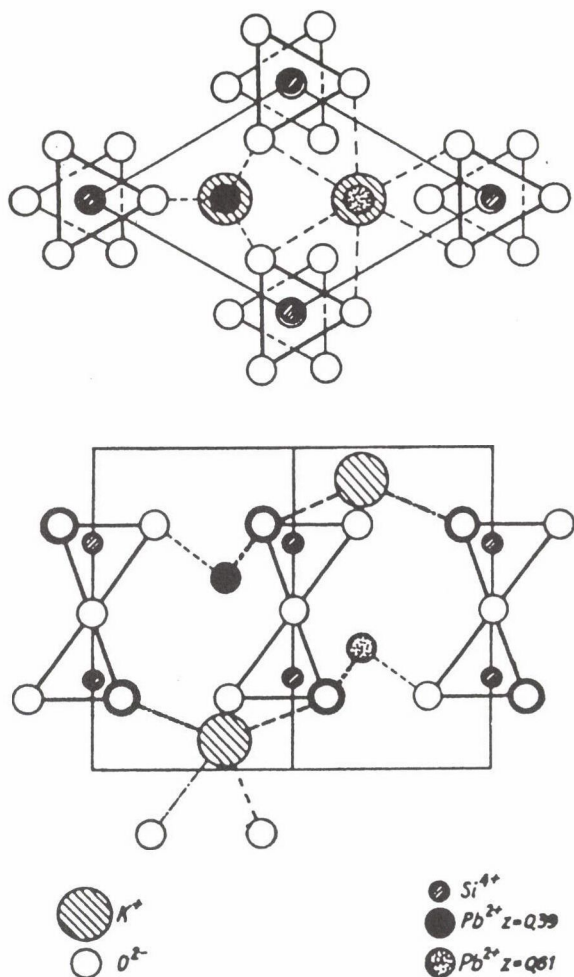
Az *első tétel* Náray-Szabó emlékére: "A tetraéderen táncolva" címet viseli. Bemutatom a közösen megoldott $K_2Pb_2Si_2O_7$ szerkezetét [4], majd folytatom a D. W. J. Cruickshank (UMIST, Manchester) asszisztenseként meghatározott tetraéderes oxianionok szerkezetével. A tételt ezekből a vizsgálatokból az egész periódusos rendszerre érvényesnek talált törvényszerűségnek a levezetésével zárom le.

A *második tétel* az "S-X bond bővületében" címet viseli, természetesen a "bond" nem a ma annyira divatos angломánia jegyében, hanem az alliteráció kedvéért íródott. Egy a szerves kémiában fontos $S(VI)[O,O,N,C]$ tetraéderhez jutunk, ha a szulfát anion két oxigénjét nitrogén-szén párossal helyettesítjük. Természetesen ezt a rendszert az $\langle X-O \rangle$ átlagkötéshosszal már nem jellemezhetjük, másféle leírásmódot kell találnunk. A háromféle kötéstípus összehasonlíthatóságának alapja az lehet, hogy van-e közöttük konjugáció [5] vagy csupán kumulált kötéseknek tekinthetők. A végső választ harminc év elteltével az elmúlt hónapokban sikerült megadni. Egy további topológiai kísérlettel az analóg $S(VI)[O,O,C,C]$ tetraéderből eljutunk a "hipervalens kötéssel" fémjelzett szulfuránokhoz, majd azok átrendeződésének kiváltásával átlépünk az intra-, s végül az intermolekuláris nemkötött $S \cdots O$ kölcsönhatások meglehetősen széles tartományába.

A *harmadik tétel* az intermolekuláris kölcsönhatások világában próbál kalauzolni bennünket. Címe "A kristályrács rabságában" arra figyelmeztet, hogy minden *intramolekuláris* megállapítás a transzlációk és más szimmetria műveletek eredményeképpen lényegében a szupramolekulát jelentő molekulatársulásban nyer végső értelmet, akár mérhető az elszenvedett változás, akár nem. A cím azt is jelzi, hogy az előadó a maga életét is már csak ebben a rabságban tudja elképzelni. Maradék időmtől függően néhány sajátos molekulatársulási formát, illetve jelenséget szeretnék bemutatni, amelyek a modern krisztallográfia tárgykörébe tartoznak.

A tetraéderen táncolva

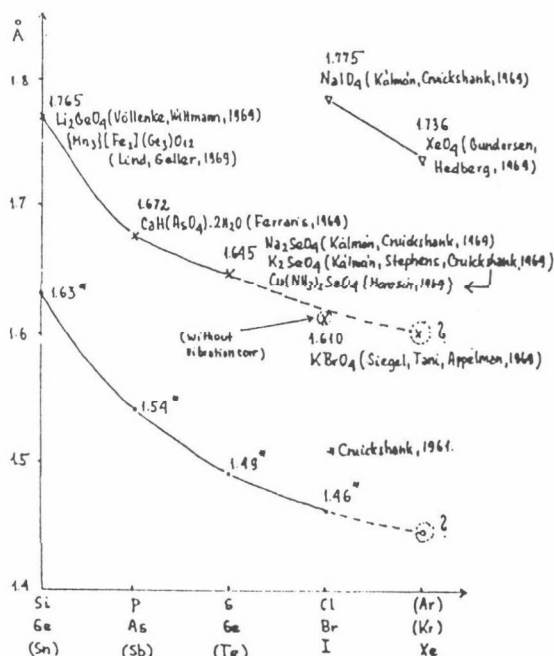
Náray-Szabó az üvegek fizikai sajátságait tanulmányozva [6], a $K_2Pb_2Si_2O_7$ szerkezetének tisztázásával az ólomüvegekben kialakuló szilikát-ólom-kapcsolatokat akarta felderíteni. A 910°C -on kongruensen olvadó diszilikát előállítás és pordiffrakciós vizsgálata [7] az irodalomból ismert volt. Az elemi cella hexagonális és benne csak egy mól $K_2Pb_2Si_2O_7$ van. Mivel az oszcillációs felvételek kioltást nem mutattak, Náray-Szabó a lehetséges tércsoportok számát 16-ra redukálta. Mivel piezoelektromosságot nem tudtunk mérni, kizárta a szimmetriacentrum nélküli tércsoportokat is. Kollineáris



7. ábra. A $K_2Pb_2Si_2O_7$ rétegszilikát szerkezetének a és c tengelyre merőleges vetületei

Si-O-Si csoportot tételezett fel, melynek közepébe szimmetria centrumot rendelt. Így már csak három tércsoport maradt, melyből a $P\bar{3}$ alkalmas volt a szerkezet ellentmondásmentes értelmezésére. A diszilikát csoportot a c tengelyre mint cella élre ültette úgy, hogy híd oxigén a szimmetria centrumba került, a Si atomok pedig ettől az oxigéntől ± 1.61 Å-re ülnek a c tengelyen. Az Pb^{2+} és K^+ ionok a háromfogású tengelyen foglalnak helyet (7. ábra). Feladatomban az általam előállított kristályról készített oszcillációs felvételek reflexióinak kimérése, majd a kapott intenzitásokból ennek a szerkezetnek az igazolása volt. Meg kellett határoznom a még ismeretlen atomi hely-

45

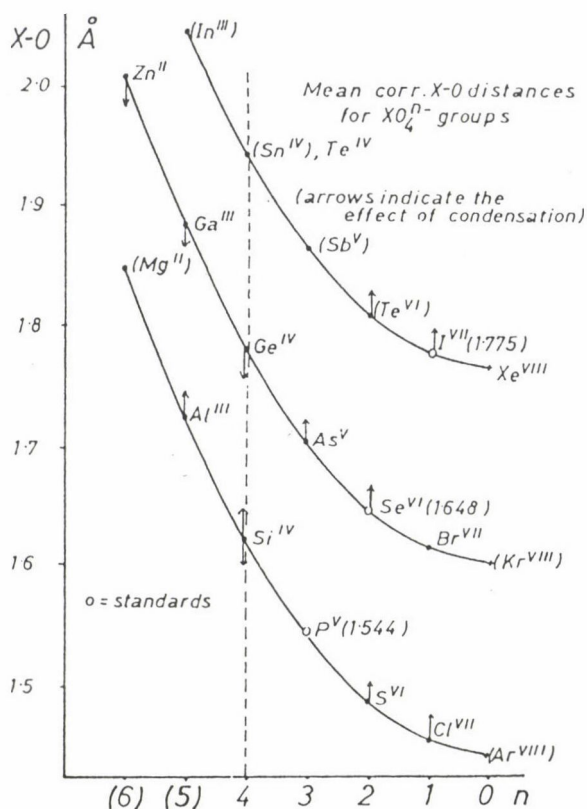


9. ábra. Az XO_4^{n-} összegképletű tetraédes oxianionok átlagkötéshosszának (X-O) eloszlása a periódusos rendszerben (első közelítés)

tott töltésű és komplex formájú atomi szórás tényezőkkel meghatározni a tetraéderek geometriáját, figyelembe véve az atomi vibrációk hatását is. Lefinomítottam még a Na_2SeO_4 szerkezetét is, amit Argay Gyula Náray-Szabó irányításával határozott meg [12].

Hazatérésem után eredményeimet [13-15] megpróbáltam korrelációba hozni az irodalomból akkor összegyűjthető legérdekesebb adatokkal, pl. a KBrO_4 [16] és a XeO_4 [17] szerkezetével. Egybevetésükre legalkalmasabb a periódusos rendszer sor és oszlop szerinti követése volt (9. ábra). Cruickshank híres dolgozatában [11] közli a második sor elemeire számított közelítő pontosságú X-O távolságok átlagértékeit. Ezek, ha balról jobbra haladunk a periódusos rendszerben monoton csökkennek. Több hónapos elemzőmunka (1970) és az összegyűjtött X-O távolságok hőmozgás korrekciója után kitűnt, hogy a tetraédes oxianionok átlagos kötéshossza (azaz négy összetartozó X-O kötéstávolság átlaga) jól felismerhető harmóniát mutat (10. ábra). Ez automatikusan sugallta egy megfelelő algoritmus alkalmazását. Hamarosan felismertem, hogy az átlagkötéshossz az egész periódusos rendszerre egy egyszerű egyenlettel adható meg:

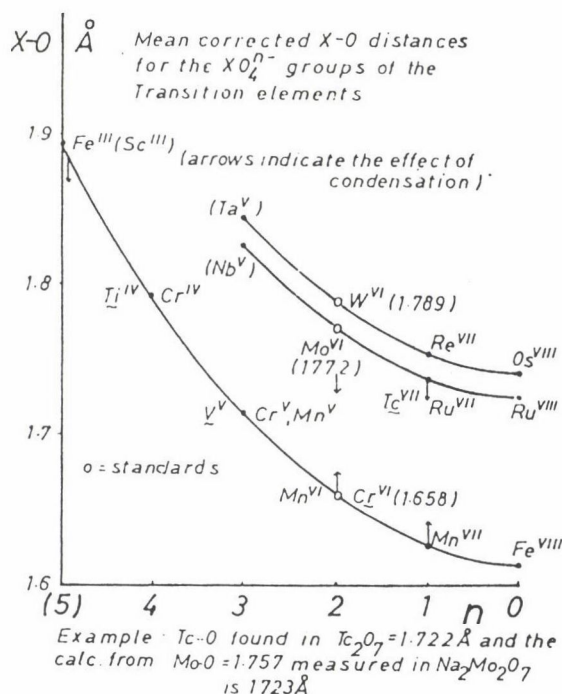
$$d(\text{X-O}) = k \cdot n^2 + d_0,$$



10. ábra. Az XO_4^{n-} összegképletű tetraéderez oxianionok átlagkötéshosszának (X-O) eloszlása a periódusos rendszerben a hőmozgás korrekciója után.

Az ábrán csak a fősorok elemei láthatók

ahol a d_0 konstans az adott sor nemesgáz konfigurációra redukált átlagkötéshossza (átmeneti fémeknél az analóg oxid pl. OsO_4 középértéke) míg a független változó n az XO_4^{n-} tetraéderek töltése, k pedig az egész periódusos rendszerre érvényes empirikus (0.0113) állandó [18]. Kondenzált tetraédereknél n a töltés és a kovalens kötések számának összege. Természetesen felmerült a kérdés, n valóban a csoport töltése, s nem csupán az oszlop számából (m) származtatható (pl. $n = 8 - m$) mennyiség? Erre egyértelmű választ az átmenetifémek képezte tetraéderez oxianionok (11. ábra) adtak. Ha ránézünk a permanganát, a manganát és a hipomanganát képezte tetraéderek átlagkötéshosszának helyére, kitűnik, hogy az csak a töltésükkel, egy, kettő, illetve három értelmezhető. Felismerésem előtt ilyen jelenséget körülményesen (pl. elektronperturbáció feltételezésével) próbálták magyarázni. Náray-Szabó életének utolsó évében atyai



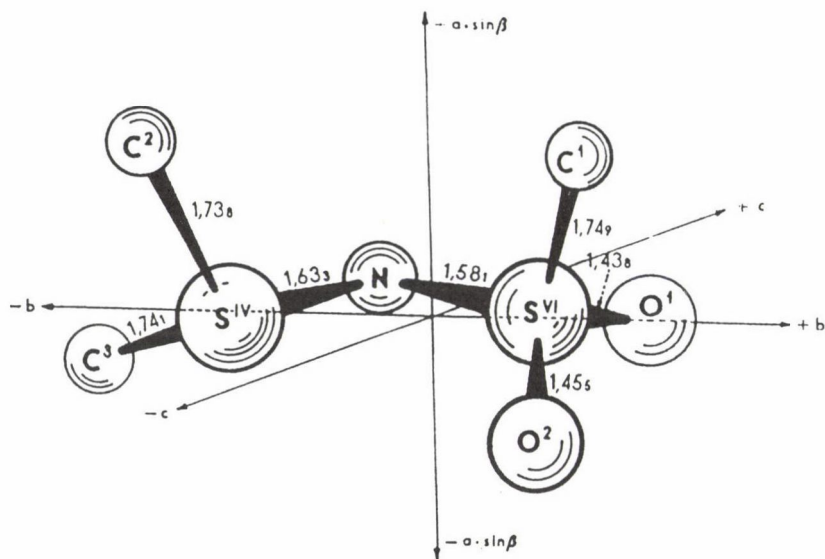
11. ábra. Az XO_4^{n-} összegképletű az átmenetifémek által képzett tetraédres oxianionok átlagkötéshosszának (X-O) eloszlása a periódusos rendszerben a hőmozgás korrekciója után

gondossággal segített újabb és újabb szerkezetek felkutatásában, amelyek a fenti egyenlet alkalmazhatóságát igazolták. Lezárva korai kutatásaim felvillantását elmondhatom, hogy az eredmény kedvező nemzetközi értékelést kapott. Bastiansen, Linnett, Pauling és még sokan gratuláltak, míg pl. Güdel és Ballhausen [19] a spektroszkópiai vizsgálataikhoz egyenletemmel számoltak ki hiányzó $\langle X-O \rangle$ átlagtávolságokat. E témakörből több előadást is tartottam Északamerika (Hamilton, Minneapolis, Blacksburg) és Európa (Manchester, Berlin, Giessen, Torino) egyetemem.

Az S-X bond bővületében

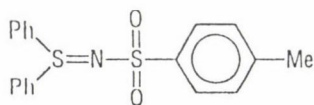
(Az S-N kötések titkai)

A második tétel, a szerves kémiai kutatásokban pályámat elindító kis mezilszulfilimin molekulából (12. ábra) vezethető le. Szerkezete több szempontból is megváltoztatta a többszörös kötésekről kialakult a gondolkodásmódot (1966). Tudomásul kellett venni, hogy az $S(IV)=N$ kettőskötés szignifikánsan hosszabb, mint az $S(VI)-N$ egyeskö-

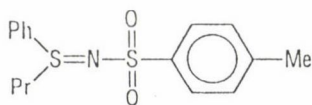


12. ábra. Az S,S-dimetil-N-mezilszulfilimin szerkezetének klinografikus vetülete az atomtávolságokkal (Å)

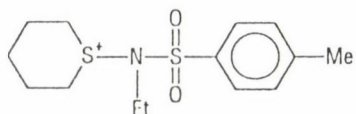
tés. Ezt erősítette meg a Port Sunlightban (UK) elvégzett második [20], és a már itthon Sasvári Kálmánnal közösen elvégzett harmadik szulfonilszulfilimin vizsgálatom [21] is. A $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{SO}_2\text{CH}_3$ publikálására [3] reagáló első dolgozatokban [22, 23] közölt szerkezet meghatározásokból (13. ábra) Cameron és munkatársai megállapítják, hogy ha a nitrogénatomot alkilezzük, akkor az S(IV)-N-S(VI) rendszeren kialakult deloka-



[20]

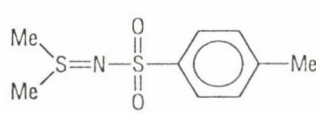


[21]



(BF₄)⁻

[22]



[23]

13. ábra. Krisztallográfiailag tanulmányozott N-tozil-szulfiliminek

lizáció megváltozik, azaz az S-N távolság jelentősen megnő. Az akkori mérések pontossága mellett azonban nem volt kimutatható ennek az S=O és az S-C kötésekre gyakorolt hatása. Ugyanis a 0.1 Å (10 pm) nagyságrendű változást elszenvedő S-N kötés hatása három $d\pi$ - $p\pi$ kötésen oszlik el, alig észlelhető választ gerjesztve a két S=O és az S-C kötéshosszakban. Tehát arra a kérdésre, hogy van-e kompetíció [5] az S(VI)[O,O,N,C] csoport heterogén S-X kötései között 1967-ben [24] sőt még 1975-ben sem lehetett választ adni [25]. Csak három évvel később a Schawartz József által (Chinoin) előállított újabb N-mezil származékok szerkezet meghatározásakor [26] tudtam Párkányi László közreműködésével igen alacsony ($R=0.761$) korrelációs koefficiens mellett bizonyos S-N/S-O függést felismerni.

1981-ben Czugler Máttyás koronaéterből kristályosított szulfaguanidint. A remélt zárványkomplex (vagy a hagyományos monohidrát) helyett egy anhidroformát kapott, két eltérő konformációjú molekulával az aszimmetrikus egységben. Az egyik molekula rendhagyó konformációjának értelmezése, hazánkban először, a Cambridge Krisztallográfiai Adatbank felhasználásával történt [27]. A több mint 120 N-szubsztituált aril-szulfonamid csoport geometriájának elemzésével az S(VI)[O,O,N,C] tetraéderek számos finomszerkezeti és konformációs jellemzőjét ismertük fel. A legfontosabb eredmény a szulfonamidok és imidek lehetséges tautomériájának egyértelmű eldönthetőségének bizonyítása volt az S-N kötéshosszak és az NSO kötéscsőgár közötti összefüggések alapján.

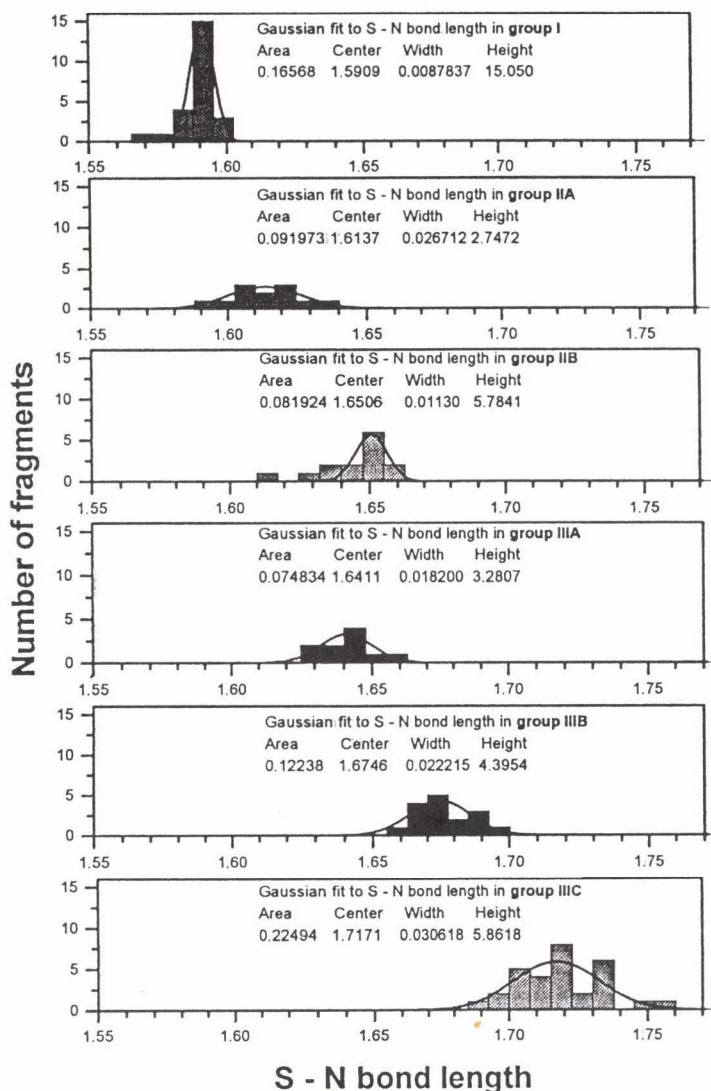
Az S=O és az S-C kötéshosszak S-N távolságoktól való függésének végső kimutatásában ismét a véletlen segített. 1994 végén a Kapovits-laborban egy szintézis váratlanul nem a kívánt kristályos terméket szolgáltatva. A kapott bisz-benzolszulfonilimid származék amit a 2. táblázatban alkalmazott általános formula jelöl (Q = negatív töltés), meglehetősen váratlan volt [28]. Szimmetrikus szerkezeténél fogva viszont kíváló lehetőséget nyújtott arra, hogy a centrális nitrogénre történő hatásokat *leszűkítve* tanulmányozhassuk. Bombicz Petra közreműködésével ismét a Cambridge Krisztallográfiai Adatbankhoz fordultam. Az elemzés a 2. táblázatban bemutatott kötéshosszak, szögek és torziósszögek szerint történt. 44 kristályszerkezetet találtunk melyben összesen 57 szimmetriafüggetlen C-SO₂-NQ-SO₂-C csoportot tudtunk kijelölni, majd a Q függvényében osztályozni. Az I. osztályba negatív töltésű nitrogént tartalmazó imidátok, a II. osztályba a nehézfémek, (pl. Hg, Ag), míg a III. osztályba a H, Si, C, S, O atomok alkotta N-Q kovalens kötéssel bíró C-SO₂-NQ-SO₂-C csoportok kerültek. Az S-N-S csoport C_{2v} szimmetriája Q elektronegativitásának növekedésével csökkent, de az SN/SN függvény iránytangense igen magas korrelációs ($R = 0.986$) koefficiens mellett egy. Ez azt jelenti, hogy 114 S-N kötés Q szerinti eloszlása megbízhatóan particionálható. Az eloszlás diagramból (14. ábra) kitűnik, hogy a negatív töltéssel bíró

2. táblázat.

A bisz-benzolszulfonilimid molekula konnektivitási diagrammja az atomok számozásával és az azokból képzett kötések, szögek és torziós szögek számozásával

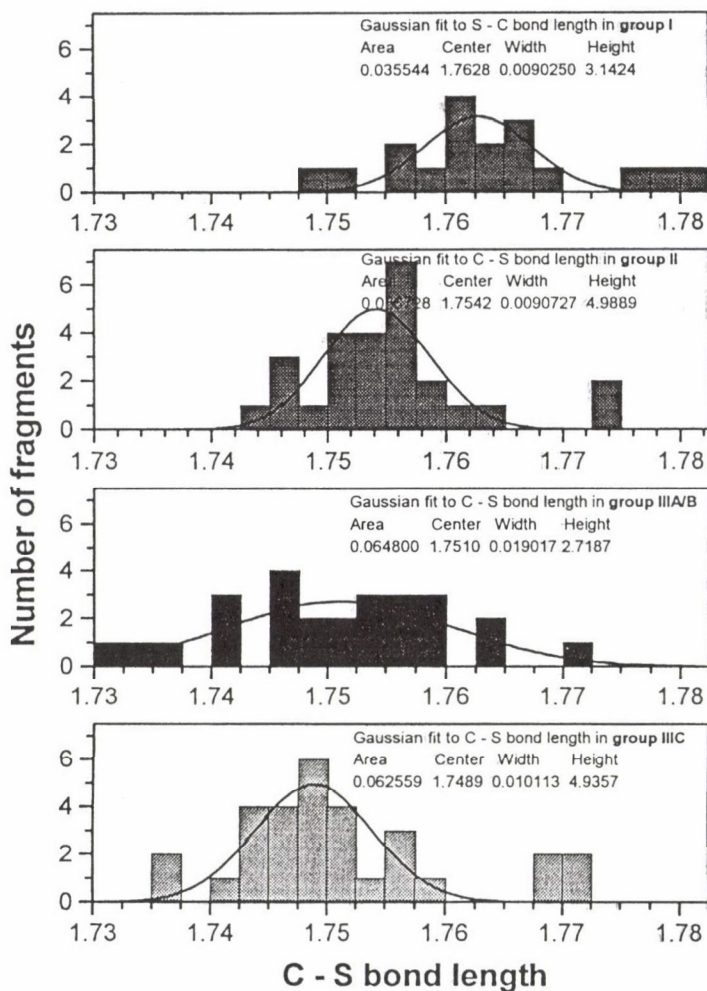
<u>Bond lengths:</u>	<u>Bond angles:</u>	<u>Torsion angles:</u>
B1: 1 2	A1: 2 1 4	T1: 4 1 2 3
B2: 1 4	A2: 2 1 5	T2: 5 1 2 3
B3: 1 5	A3: 2 1 8	T3: 8 1 2 3
B4: 1 8	A4: 4 1 5	T4: 1 2 3 6
B5: 2 3	A5: 4 1 8	T5: 1 2 3 7
B6: 3 6	A6: 5 1 8	T6: 1 2 3 9
B7: 3 7	A7: 1 2 3	
B8: 3 9	A8: 2 3 6	
	A9: 2 3 7	
	A10: 2 3 9	
	A11: 6 3 7	
	A12: 6 3 9	
	A13: 7 3 9	

csoportok S-N kötései 1.59 Å körül éles Gauss eloszlású maximumot képeznek. A Hg csoport fémek két alosztályt képeznek, egy nitrogénhez kötődve rövidebb, míg két nitrogénhez kötődve hosszabb S-N kötést generálnak. A III. osztály három alegységre bontható. Jól elkülönülnek hidrogénnel képzett szulfonamidok, majd a Q = szilícium/szén formálta alosztály következik némi átfedve az oxigén csoport elemei által kiváltott leghosszabb S-N kötések markáns alosztályát. Ez az eloszlás majdnem két tized Ångström (20 pm) széles, azaz a S-N kötés Coulson formulával becsült π -kötésrendje mintegy 0.4 egységet változik. A másik három kovalens kötésre tehát átlagosan 0.13-0.13 π -kötésrend változás esik, ami csak egy-két század Ångström (1-2 pm) kötéshossz változást eredményezhet. Így most sem várható látványos változás az S-C és S=O kötéshosszakban. Szerencsére a 15. ábrán látható, hogy statisztikus érvényességgel az S-C kötések rövidülése csak néhány század Ångström. A particionálást itt négy egységre szűkítettük, mert nagyobb felbontás értelmetlen volna. Jól látható, hogy a rövidülés az ionos állapot és a fémek kötés között a legnagyobb, majd határozatlanná válik



14. ábra. A bisz-benzolszulfonilimidekben mért S-N kötéstávolságok (Å) eloszlása a nitrogénszubsztituens (Q) szerinti csoportosításban

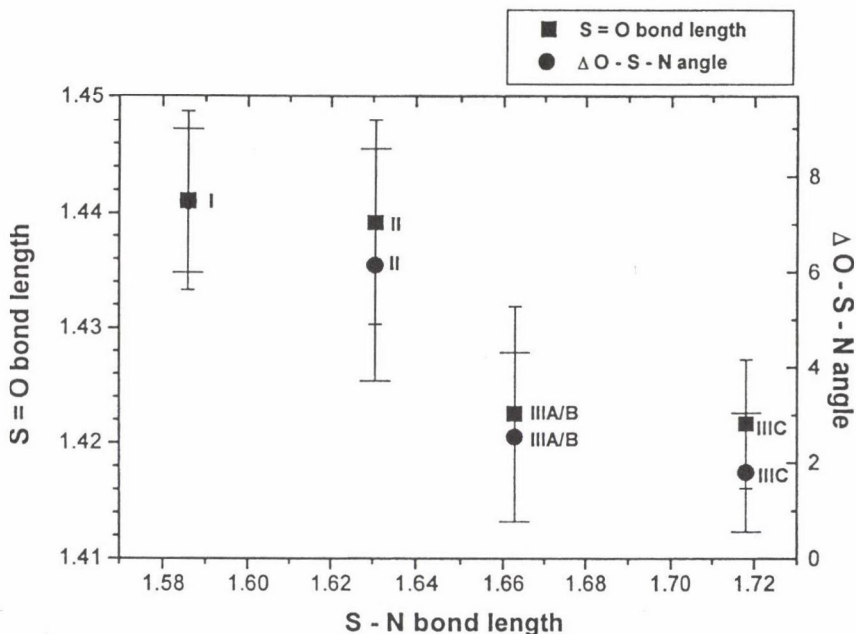
és lelassul. Most nézzük meg ezen négycsoportos S-N kötés particionálás függvényében az $\langle S=O \rangle$ átlagkötéshosszak reagálását (16. ábra). Látható, hogy az ionos állapotú és a fémes kötésű QN-SO₂C csoportok $\langle S=O \rangle$ értékei között alig van változás, ám a fémes és a kovalens kötések között meredek zuhanást tapasztalunk. Utána az egyszeres $\langle S-N \rangle$ kötéshosszak függvényében változás ismét alig észlelhető. Korábbi megállapításunkkal [27] összhangban ugyanezen ábrán látható, hogy az N-S-O kötésszögek különbsége a szulfonimideknél jelentős, átlagosan 6-7°, míg szulfonamidoknál 2° körüli ér-



15. ábra. A bisz-benzosulfonilimidekben mért S-C kötéstávolságok (Å) eloszlása a nitrogénszubsztituensek (Q) négy főcsoportja szerinti osztályozásban

tékre csökken és szoros korrelációt mutat az $\langle S=O \rangle$ kötéstávolságoknak az $\langle S-N \rangle$ kötéshosszak függvényében mutatott változásával.

Konklúzió: Megcáfolva doktori értekezésem [25] egyik alapvető tézisé, 30 év elteltével kimondhattuk, hogy az adatbank szolgáltatja nagyszámú és a korábbiaknál lényegesen pontosabb adattal, s azok statisztikus értékelésével olyan kis változások is kimutathatók és korreláltathatók, amelyek a Jaffe féle kompetíció elv [5] érvényességét igazolják. Napjainkban éppen ez a kristályszerkezetek egyre pontosabb újravizsgálának az egyik célja.

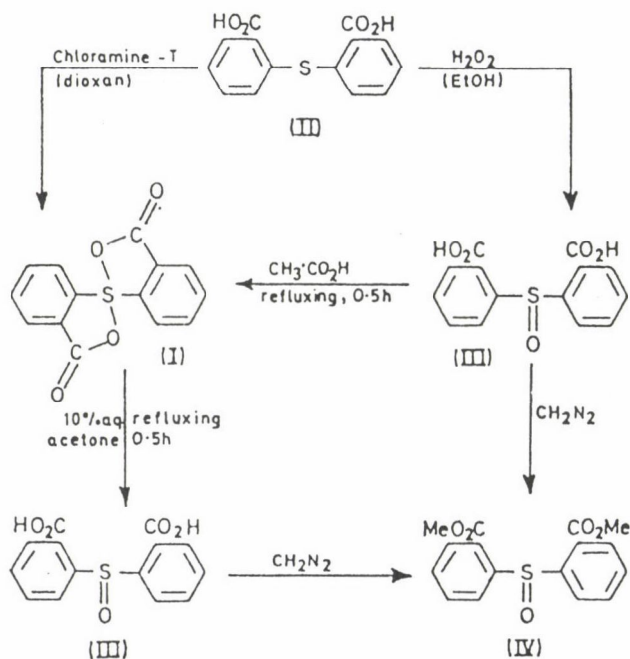


16. ábra. Az S–O átlagkötéshosszak (Å) és az O–S–N kötőszög különbségek (Δ) átlagértékének függése a nitrogénszubsztituensek (Q) négy főcsoportjára számított S–N átlagkötéshosszaktól

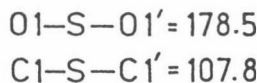
(Utazás az S–O kötések mentén)

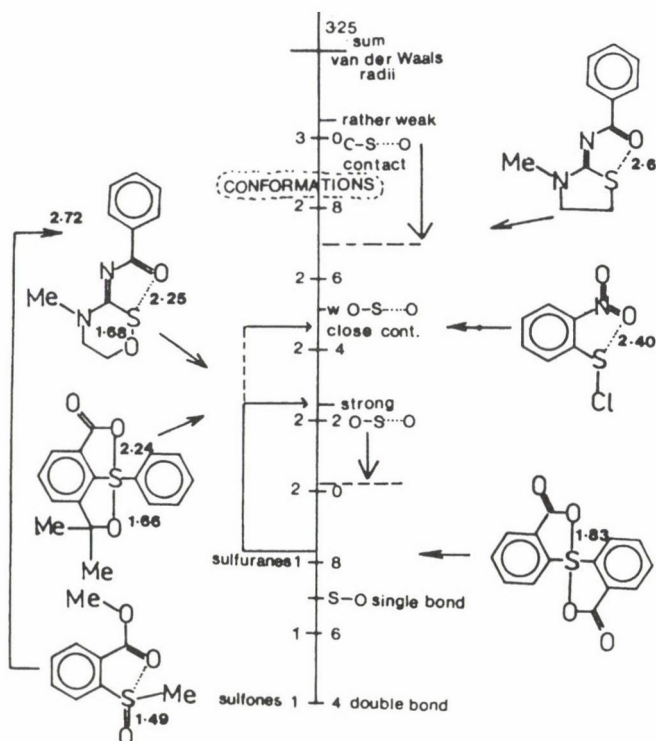
Eddig az S–N kötések változásával szemben mutatott rendkívül kis (század Ångström, azaz 10 pm nagyságrendű) S=O kötéshossz reagálások kimutatásával foglalkoztunk. Most tegyünk egy nagyobb lépést. Gondolakisérletünkben az eddig vizsgált S(VI)[O,O,N,C] tetraédert a nitrogénnek szénnel való helyettesítésével egyszerűsítjük. Majd ragadjuk meg a két oxigént és mint egy expandert húzzuk ahogy csak bírjuk, szegény visítani fog, amit feltehetően a XXI. század molekula-akusztikai berendezései már mérni is fognak. Bizonyos megnyúlás után az S=O kettőskötések szétszakadnak, s egy magános elektrópár formálódásával a csökkent (VI→IV) vegyértékű kén körül egy trigonális bipiramisos atomelrendeződés alakul ki. Amikor a szimmetrikusan elért hossz már vagy kéttized Ångströmmel (20 pm-rel) hosszabb, mint az elméletileg elfogadott S–O egyszereskötés, a további szimmetrikus nyújtás igen nagy ellenállásba ütközik. Ez a háromcentrumos négyelektronos alakzat a J. I. Musher által 1969-ben

bevezetett hipervalens kötés [29], amit a Musher által megálmodott molekula formájában először Kapovits István állított elő 25 éve. A szintézis útja a 17. ábrán látható. E molekula stabil létezése oly hihetetlennek tűnt, hogy csak az előzetes röntgendiffrakciós vizsgálataim alapján ítélték publikálhatónak. Ez volt hazánkban a röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás első igazi diadala. A cellaméret és a különös tércsoport (Fdd2) meghatározása felfedte, hogy a molekulának a kristallográfiai szimmetriával egybeeső kétfogású (C_2) tengelye van, ami az elektronegativitás különbségek figyelembevételével eldöntötte a spirozulfurán szerkezetet [30]. A teljes szerkezetmeghatározás [31] úgy másfél évvel később fejeződött be, ami kutatópályám egyik legizgalmasabb, de sok személyes bukdácsolással is járó munkája volt. Az utóbbi az akkori (1972) igen primitív számítógépi környezettel magyarázható.



17. ábra. Az első, halogénatom jelenléte nélkül stabil spirozulfurán előállításának mechanizmusa Kapovits I. szerint

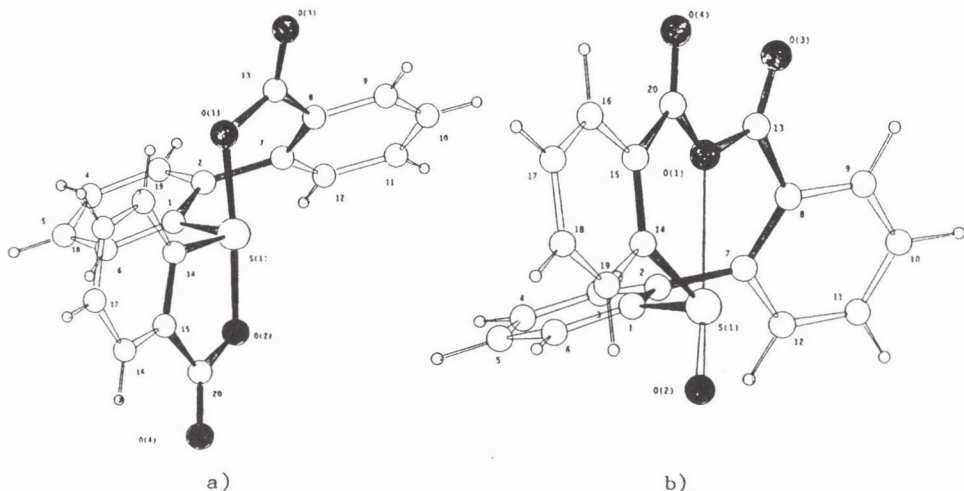




20. ábra. Az S-O kötéstávolságok eloszlása a szulfonokban mért (1.4 Å) értékektől a van der Waals rádiuszok (3.25 Å) összegéig

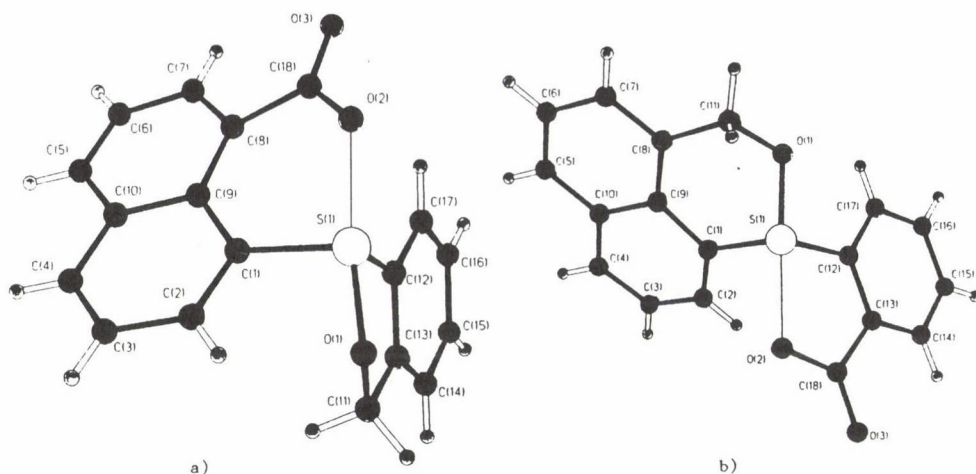
O-S...O híd miatt miért nem a várt helyen jelenik meg a karbonil sáv [32]. A mellékreakció termékének szerkezetfelderítése [33] pedig azt igazolta, hogy a vízelvonással járó másik gyűrűzárás ugrásszerűen legyengíti az S...O kölcsönhatást, ugyanis a továbbra is közel lineáris C-S...O elrendezésben most a kisebb elektronegativitású szén a hídfőatom.

Ha mindezeket a szulfonok ≈ 1.4 Å kötéshosszával induló skálán ábrázoljuk, melynek a felsővége a kén és az oxigén van der Waals rádiuszának összege (3.25 Å) egy sajátos eloszlást kapunk (20. ábra). A skálán bemutatok az eddig megismert molekulákon kívül a hetvenes évek végén ismét beindult Kapovits-féle gépezet előállította új molekulák szerkezetéből is néhányat (teljes taglalásuk egy önálló előadásban is alig férne el) jelezve, hogy ilyen vagy olyan karakterrel lassan minden pikométerre esik egy-egy új S-O távolság.



21. ábra. 5- és 7-tagú laktongyűrűs spiroszulfurán (a) és gyűrűátrendezésével képződött szulfoxid (b) izomerje

A szulfidok, szulfoxidok stb. kórushangversenye [34-37] után újabb áttörés 1988 táján következett be. A Sóllyom Sándor oxatiazinájában [32] felderített háromcentrumon-kételektronos O-S...O kölcsönhatás és az irodalomból vett aszimmetrikus szulfurán [38] közötti hiányzó kapocs Kapovits István műhelyében a Livant féle klórszulfuránok módosításával [39] született meg. Azután reánk zúdult a szulfurán analóg szulfóniumsók hada [40,41], melyeknek szerkezetfelderítése tovább gazdagította a skálát. A szférák zenéjét a szimmetrikus és aszimmetrikus spiroszulfuránok [42] "angyalserege" hozta. Egy arkangyal is megirigyelhetné az öt, hat illetve héttagú (21/a. ábra) laktongyűrűk képezte szulfurán szárnyakat. Most szentségtörő módon tépjük szét a 21/a ábrán látható héttagú gyűrűt. Folyamatosan nyújtva az S-O kötést az hamarosan elpattan, és ezt követi egy másik szakadás is az alsó γ -laktongyűrű éterkötésénél. Kialakul egy szulfoxid csoport, majd a két szabad kötés vég egy tíztagú gyűrű zárásával a kiindulási szulfuránnal izomer savanhidridet képez (21/b ábra). A szimmetrikus hipervalens kötéspár (1.86-1.86 Å) egyrészt 2.66 Å hosszúságú nem kötött S...O kölcsönhatássá, másrészt egy 1.49 Å hosszúságú S=O kettőskötéssé alakul. Nos az általam leírt, csupán topológiai szempontból szalonképes izomerizációt Szabó Dénes úgy valósította meg, hogy száraz piridinben [43] hevítette a "széttépett" spiroszulfuránt (21/a. ábra). Ennek eredményeképpen kvantitativ megkapta gondolatkísérletem végertermékét (21/b ábra) ismét bizonyítva az S-O kötések szoros összefüggését és kontinuitását a felírt tartományban (20. ábra).

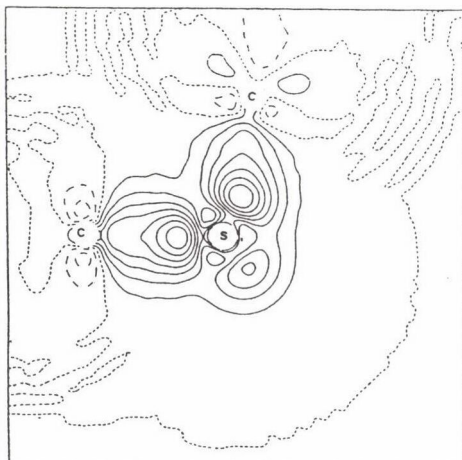
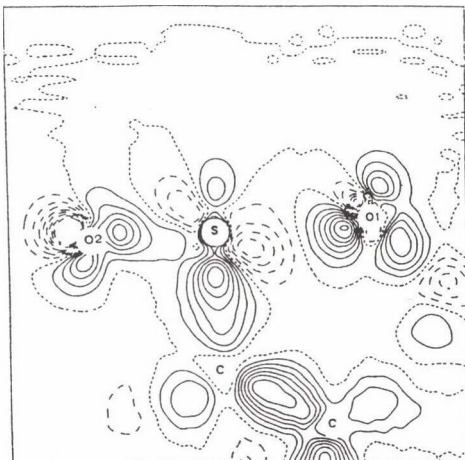


22. ábra. Aszimmetrikus spiroszulfurán izomerpár. Az 5- ill. 6-tagú laktongyűrű karbonilcsoportját CH_2 csoport helyettesíti

Bárki joggal kérdezhetné, hogy van-e a két szélsőséges $\text{O} \leftarrow \text{S} \rightarrow \text{O}$ és $\text{O} \cdots \text{S} = \text{O}$ állapotú izomer között valamilyen átmeneti szerkezet? Igen, a Kapovits-Szabó fogat ezt az állapotot is előállította. Az 6/5-ös spiroszulfuránban az egyik karbonilcsoportot egy metilencsoporttal cserélték ki egyszer alul, másszor felül (22. ábra). Eredmény, mindkét isomerben a hipervalens $\text{O} \leftarrow \text{S} \rightarrow \text{O}$ kötés a nagyobb elektronegativitású karbonilcsoport felé kb. negyed Ångströmmel (25 pm) megnyúlt, míg a metilencsoport irányába összehúzódva, megközelítette az S-O egyesítés hosszát.

Nemrégiben egy nemzetközi konferencia megnyitó előadását tartva [44] felmerült bennem a kérdés *hipervalensnek* tekinthetők-e még ezek a háromcentrumos de már erősen aszimmetrikus elrendeződések vagy sem? Erre választ már csak deformációs elektronsűrűség számítással adhatunk. Berlinben dolgozó tanítványom Koritsánszky Tibor a szimmetria centrummal bíró (22/a ábra) kristályrácsot felépítő szulfurán kristályát - bár a rácsban dioxán zárvány található - alacsony hőmérsékleten újramérte, majd a saját maga kifejlesztette (ma már nemzetközileg használt) módszerrel kiszámította a deformációs elektronsűrűség fő síkjait (23. ábra). A jobboldali metszet a várakozásnak megfelelően az S-aril kötésekkel és a magános elektronnárral a C-S-C síkot mutatja.

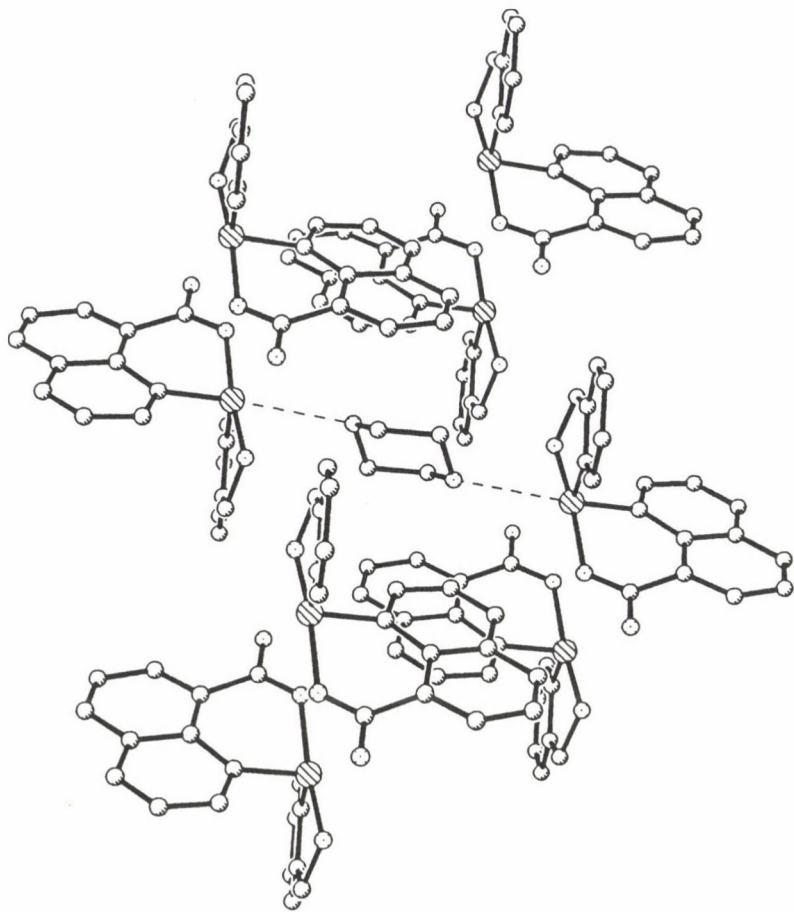
Ami meglepő az a baloldali metszeten látható. A kép vízszintes tengelyében van a két oxigén, középen a kénatommal. Ez utóbbit jobboldalon nagy elektronegativitás (azaz pozitív töltés) látható. Átellenben az oxigénatom viszont jelentős elektronsűrűség többlettel, azaz negatív töltéssel bír. A kénatom baloldalán vékonyabb kissé aszimmetrikus kovalens kötés található. Együtt a zwitterion és ez a kovalens egyesítés a Musher féle hipervalens állapot végét jelenti. A rendkívül stabil $\text{O} \leftarrow \text{S} \rightarrow \text{O}$ helyett kialakuló zwitterion környezeti hatásokkal szembeni érzékenysége magyarázza a két izo-



23. ábra. A 22/a spiroszulfurán deformációs elektronsűrűség eloszlása a C–S–C és egyik C–S–O síkban számolva

mer közötti $S\cdots O$ kötéstáv különbséget. Ezt látszik igazolni a 22/a. ábrán (bal) látható királis spiromolekula rezolválást követő újabb kristályszerkezet meghatározása. Ugyanis a kikristályosított enantiomerben, a diplomamunkáját készítő Nagy Péter vizsgálata szerint, az $S\cdots O$ kötés további gyengülést mutat. Ezek után a 22. ábrán bemutatott izomerpár racém kristályaira Nagy Péterrel elvégeztem az eddig elhanyagolt rácsgéometria kiértékelését. Az eredmény enyhén szólva felülmúlt minden várakozást és jelezte azt is, hogy milyen oktan csak a molekulán belül maradni, mert a translációk megteremtette *szupramolekula* mindig tartogathat meglepetéseket.

A 24. ábrán látható, hogy a korábban bosszantónak vélt dioxán molekula jelenléte a 22/a szulfurán kristályrácsában különleges értelmet nyer. Szimmetriacentrumon ülve mindkét oxigénjével a van der Waals rádiuszok összegénél rövidebb 3.1 Å hosszúságú majdnem kollineáris $C-S\cdots O\cdots O\cdots S-C$ kapcsolatot hoz létre két naftalingyűrű α -szénatomjával, ugyanakkor erre majdnem merőlegesen egy másik közvetlen intermolekuláris $S\cdots O$ kapcsolat formálódik a γ -laktongyűrű híd oxigénje és a szomszédos molekula kénatomja között vigyázva arra, hogy most a benzolgyűrű α -szénatomja üljön a megközelítőleg lineáris $O\cdots S-C$ hidban. Ez a kontaktus azonban már nagyon hosszú (3.35 Å), így csak igen gyenge diszperziós erőket indikált. Azonban létrejött a csoda: az akirális dioxán vendégmolekula segítségével az aszimmetrikus spiroszulfurán molekulák racém elegye egy viszonylag erős és egy gyenge intermolekuláris $S\cdots O$ kölcsönhatással egy valódi szupramolekulát épít fel, amelyen belül a gazdamolekulákat egy kovalens S–O kötés és egy zwitterion jellegű $S\cdots O$ kölcsönhatás egyensúlya stabilizálja.



24. ábra. A 22/a spiroszulfurán molekula csomagolása a rácsba beépült dioxán molekulák közreműködésével. Az ábra közepén ülő dioxán molekula a szimmetria centrum körül helyezkedik el

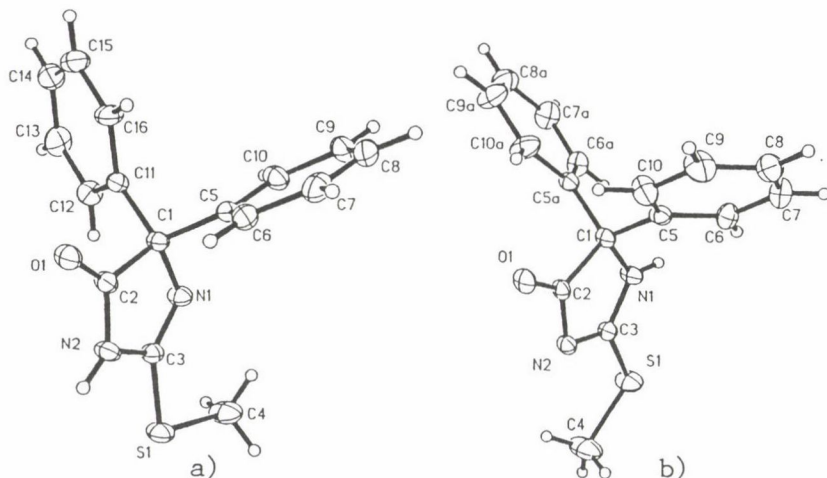
Gondolom, hogy most már értik miért választottam e tétel címének, hogy "Az S-X bond bővületében", s érzik, hogy a molekulákat milyen változások érhetik a kristályrács rabságában.

A kristályrács rabságában

Láttuk, hogy abban az intermolekuláris rendben ami spiroszulfuránunkban kialakult az oldószer döntő szerepet játszott. Mindebből következik, hogy a molekulafelismerés és az abból kiinduló molekulatársulás nagymértékben függvénye az oldatfázisban kialakuló rendnek. Más szavakkal, az hogy egy katedrális (25. ábra) végül is milyen



25. ábra. Az exeteri katedrális "díszített gótikus" hajója



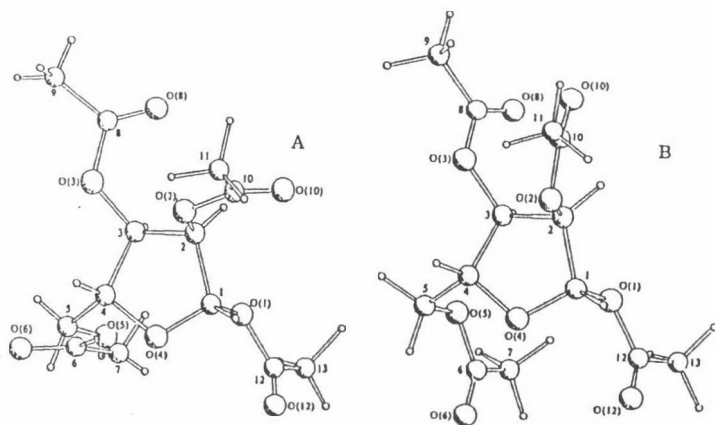
26. ábra. Az S-metil-5,5-difenil-2-tiohidantoin dezmotróp párjának térszerkezete

formájú süveg boltozat alá kerül, függ az árkádpillérek szerkezetétől, méretétől, stb. Először egy pontosan kontrollált alternatív kristályosítást szeretnék bemutatni. Ismét klasszikus példa kerül Önök elé. A 60-as évek közepén Lempert Károly és munkatársai az tapasztalták, hogy 26. ábrán látható tiohidantoin molekula az oldószer polaritásától függően hol az egyik, hol a másik tautomer formájában kristályosodik ki.

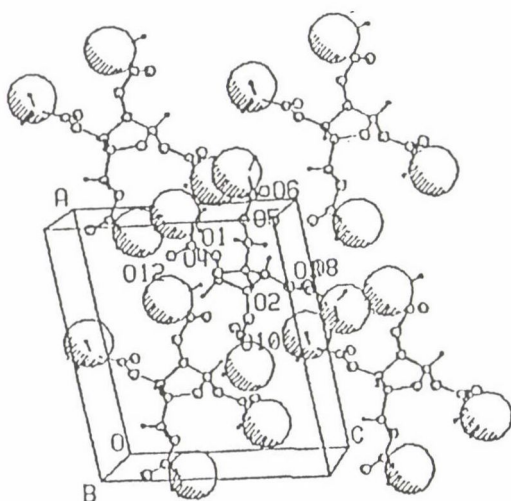
A kristályok évek óta változatlanul fennmaradtak, laboratóriumunkban a mult évben alacsony hőmérsékleten megismételt röntgendiffrakciós adatgyűjtést mindkettő jól tűrte. Az 1972-ben elvégzett röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározások egyértelműen eldöntötték, hogy melyikben izoláltak és melyikben konjugáltak a kettőskötések, s megerősítették az *izolált* molekulák képezte dimer asszociátum infraspéktrumának Sohár Pál által adott korábbi helyes értelmezését. Rátekintve az *izolált* molekula apoláros oldószerben (pl. a kloroform) felvett konformációjára, a mobil proton csak úgy kaphat árnyékolást, hogy a kifelé apoláros fenil és metil csoportok képezte sík túlsó oldalán egy inverzióval odaforduló másik molekula karbonil csoportjával képez hidrogén hidat. A kialakuló dimerben a másik molekula protonja is ugyanígy jut árnyékoláshoz. Poláros oldószerben (pl. az etanol) részben mind a proton mind a karbonil csoport kaphat hidrogénhidat eredményező árnyékolást a hidroxil csoportoktól. Ez azután a kristályosodást elindító molekula-dokkolásban transzlációval összekapcsolódó végtelen hidrogénhid lánchoz vezet. A hidrogénhidak kooperatív effektusa miatt ez a kristály is igen stabilis. Egyébként az akirális *konjugált* molekulák tükörsíkon ülve, annak végtelen síkjában hozzák létre a transzláció formálta hidrogénhid láncot. Természetesen az oldószerhatás általában sokkal bonyolultabb mint a polimorfia sajátos esetét képviselő tiohidantoin most bemutatott annuláris dezmotrópiája.

Igen csábító volna a gyomorsav túltermelését blokkoló un. hisztamin H_2 -receptor antagonisták mint pl a cimetidin és az analóg famotidin oldószer, koncentráció, hőmérséklet stb. kontrollálta változatos polimorfiját bemutatni, de a maradék időm ezt már nem teszi lehetővé. Ezt a fontos kérdést a *Kémiai Közleményekben* nemrégiben összefoglaltuk [46]. Egy igazán izgalmas jelenséget azonban mondandóm végére hagytam

Intézetünkben (KKKI) Kovács József 1981-ben az általa előállított tetraacetyl-ribofuranóz olvadáspontját (58°C) jelentősen különbözőnek találta a közismert irodalmi adattól (85°C). Az ellentmondást tisztázó irodalmazás érdekes eredményre vezetett. 1950-ig csak az alacsony 58°C körüli olvadáspontú kristály volt ismert, a továbbiakban azonban a magasabb 85°C -on olvadó módosulat dominál [47]. A kiváló kristallográfus A. L. Patterson a Nature-ben [48] a következő meglepő jelenséget írta le: Az 58°C -on olvadó monoklin kristályok a magasabb olvadáspontú rombos módosulat porával meghintve robbanásszerűen szétesnek és átalakulnak a magasabb olvadáspontú formává. Ugyanabban a helyiségben a két módosulatot nyitott edényben hagyva, a monoklin kristályok pár óra alatt átalakultak és eltűntek. A monoklin kristályról egyébként ez volt az utolsó tudósítás. Bár különleges módszerekkel, pl. nagy nyomással is próbálkoztak, többé nem tudták előállítani. Így már csak a rombos cella kristályszerkezetét tudták egymástól függetlenül felderíteni az USA-ban és Ausztráliában [49,50]. Ilyen jelenség a gyógyszergyárak és más kristályokkal foglalkozó cégek réme. Egy bevezetett módosulat eltűnése teljesen tönkretelheti a reá felépített gyártási technológiát. Nos Kovács József ezt az évtizedekre eltűnt monoklin módosulatot állította elő centi-



27. ábra. A tetraacetyl- β -ribofuranóz irreverzibilis polimorfija. (A) alacsony olvadáspontú monoklin, (B) magasabb olvadáspontú rombos (stabilis) módosulat molekula geometriája

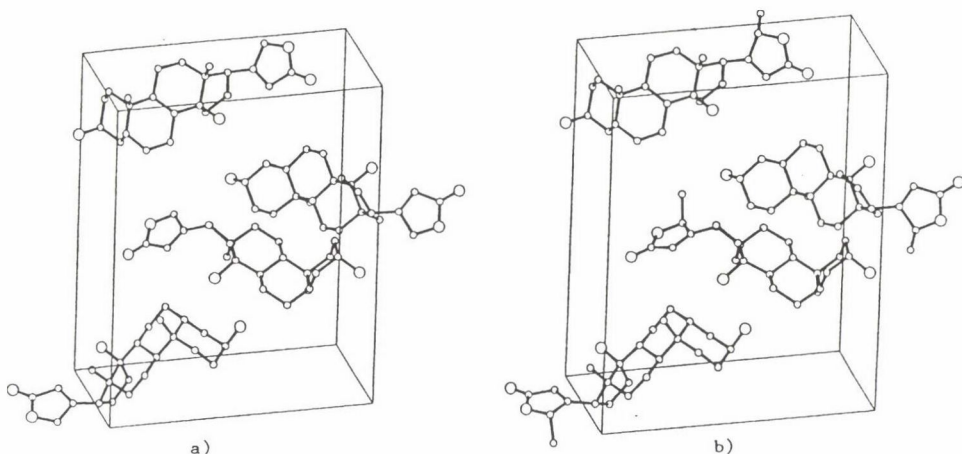


28. ábra. Az alacsony olvadáspontú monoklin kristályrács csomagolása a rövid $H \cdots H$ kontaktusok megjelölésével

méteres kristályok formájában. Felderítettük a szerkezetet [51] és megállapítottuk, hogy a kristálytani adatok megegyeznek a Patterson és Groshens által utoljára 1954-ben látott kristályéval. Szerkezet felderítésünk meglepően azt mutatta, hogy a monoklin formában lévő homokirális molekula konformációja (27. ábra) alig tér el a rombos formában észlelttől [49,50]. Különböző energia számítások, stb. után a kristályrácsban kialakult molekula illeszkedést vettem részletes vizsgálat alá. E vegyületben hidrogén hidak nem képződhetnek, így másban kellett az okot keresni. Végül kitudt, hogy az instabil monoklin formában három igen rövid $H \cdots H$ kontaktus található, amelyek igen nagy feszültségeket okozhatnak. A 28. ábrán két kontaktust mutatok be. Ezek a rombos formából teljesen hiányoznak. Eredményünk nemrégiben az USA-ban tankönyvbe került [52], ezért a múlt évben a még mindig stabil kristályt alacsony hőmérsékleten újra kimértük, és Bombicz Petra megerősítette az általam talált három rövid $H \cdots H$ kontaktust. Mivel a hidrogénatomok helyének lokalizálása röntgendiffrakcióval igen pontatlan, egy svéd kooperációs pályázat elnyerésével neutrondiffrakciós mérésre készülünk. Az MTA kiküldetésében Bombicz Petra áprilisban utazik a Stockholm közelében lévő neutrondiffraktométerhez. Kovács József centiméteres kristályai most jó szolgálatot tesznek.

Kedves Hallgatóim!

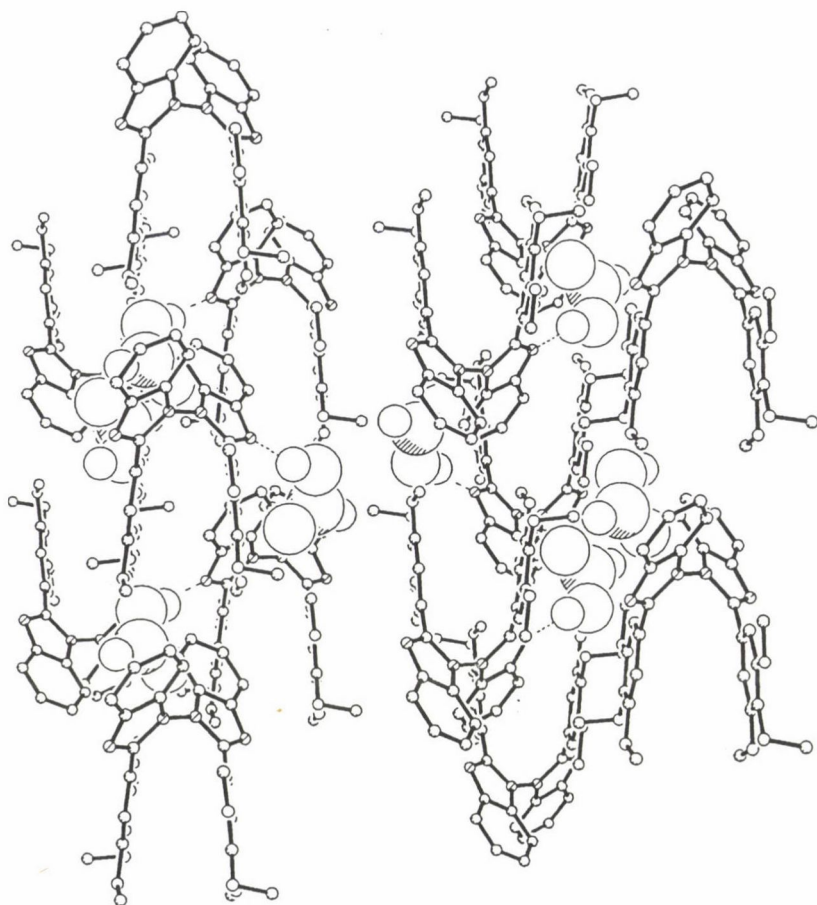
A polimorfia bemutatott formáiban rejlő, esetenként szinte misztikusnak tűnő jelenségek irányították a figyelmemet (először 1984-ben) az *ellentétes* jelenségre, amelyet Mitscherlich javaslatára 1819 óta közérthetően, de pontatlanul *izomorfjának* nevez-



29. ábra. A digitoxigenin a) és a 21S-metil-digitoxigenin b) izostrukturális szerkezetpárja

nek. Ha ugyanazon molekula egészen kis fizikai-kémiai hatásokra más-más illeszkedéssel tud kristályosodni, hogyan lehetséges, hogy *bizonyos* rokon molekulák kisebb-nagyobb szerkezeti különbségek ellenére azonos molekuláris illeszkedéssel kristályosodnak? A 29. ábra jól érzékelteti, hogy kardiotóniás digitoxigenin azonos kristályszerkezetű a jelentős térigénnyel belépő 21-S metil csoportot viselő származékával. További három származék mutat még szigorú izostrukturalitást az anyamolekulával. Hasonló izostrukturalitást mutatott még több rokon varangyméreg (bufadienolid) pár is. Ezek illeszkedésének részletes elemzése, amit a nyugat ausztráliai Perthben 1987-ben rendezett IUCr kongresszuson mutattam be [53], megvetette a izostrukturalitás kialakulásának feltételeire és korlátaira vonatkozó elméletem alapját [54,55]. 1993-ban közzétettük az izostrukturalitást mutató szerves molekulák eddig felderített eseteit és ezek rendszerezését [56]. Igazi sikernek azt tartom, hogy homomolekuláris rendszerek izostrukturalitásának rendszerezéséből kiindulva ki mertem mondani, hogy a heteromolekuláris társulások, elsősorban klatrátok nagy valószínűséggel mutathatnak izostrukturalitást mindazon esetekben, amikor a gazdamolekulák komplementaritása nagy. "Az ige testé lőn..." Bombicz Petra és Czugler Mátyás az elmúlt évben számos izostrukturális klatrátot állított elő laboratóriumunkban, sőt amint pár napja kiderült, Fábíán László diplomamunkájában vizsgált un. Piedfort komplexek között is észleltünk izostrukturalitást mégpedig az ellentétes karakterű polimorfia társaságában.

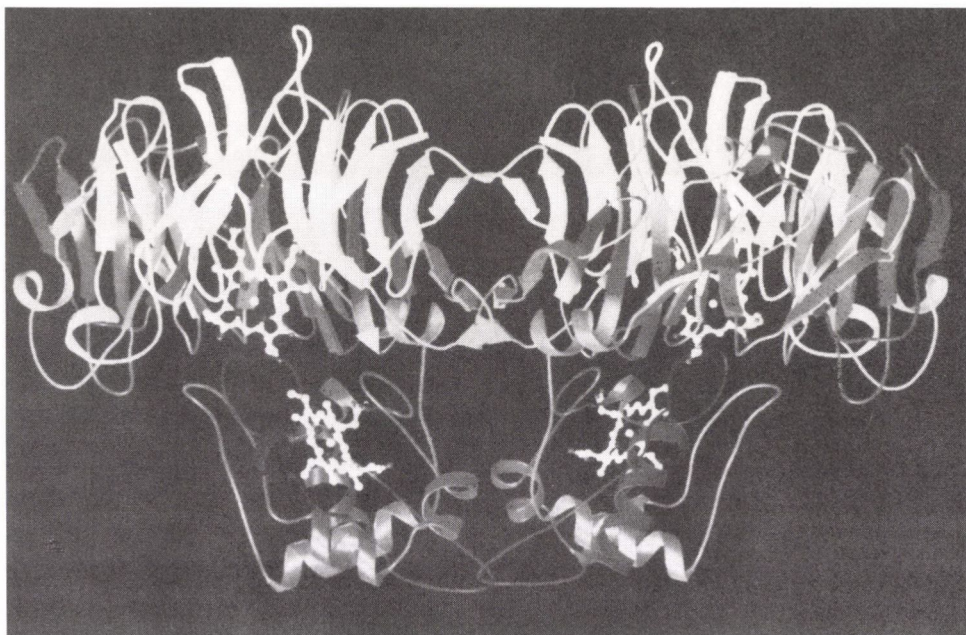
Mondandóm végére érve, úgy érzem, hogy Náray-Szabó *romanikát* mutató kristályaitól pályám végső szakaszában eljutottam a *kristálygótika* csúcsára! Ezt a tanítványaim készítette és szerkezetében felderített szupramolekulák jelentik az általam megjósolt izostrukturalitással. Beauvais fölé már nem emelkedhet gótika, csak kiteljesedhet. Mutassa ezt Petra új zárványkomplexe (30. ábra), ahol a Speier Gábor szintetizálta



30. ábra. A Kétfogású szimmetriatengelyen ülő bisz-benzolimidazol származék
molekulák hangyasavval képzett szupramolekulája

bisz-benzimidazol molekula Párkányi László felderítette kristályrácsába [57] két hangyasav úgy tud beépülni, hogy az új komplex az eredeti gazdaráccsal izostrukturális marad. E rács szépsége számomra Beauvais mérműves ablakainak szépségével vetekszik.

Tanítványaim másik csoportja a kor szavának megfelelően a fehérje szerkezet-kutatásokban jeleskedik. Fülöp Vilmos Oxfordban felderített 620 aminosavból álló citokróm *cd1* enzim szerkezete [58] egyik csúcs (31. ábra), de számomra ez már a *barokk* (32. ábra). Csodálom, büszke vagyok tanítványom publikációjára a 33-as impakt faktorú *Cell*-ben, de ez már nem az én világom. Áll azonban a híd, mely szorosan összeköti Náray-Szabó korai és későbbi unkáit az élő jövővel. Büszke lenne fiaira és



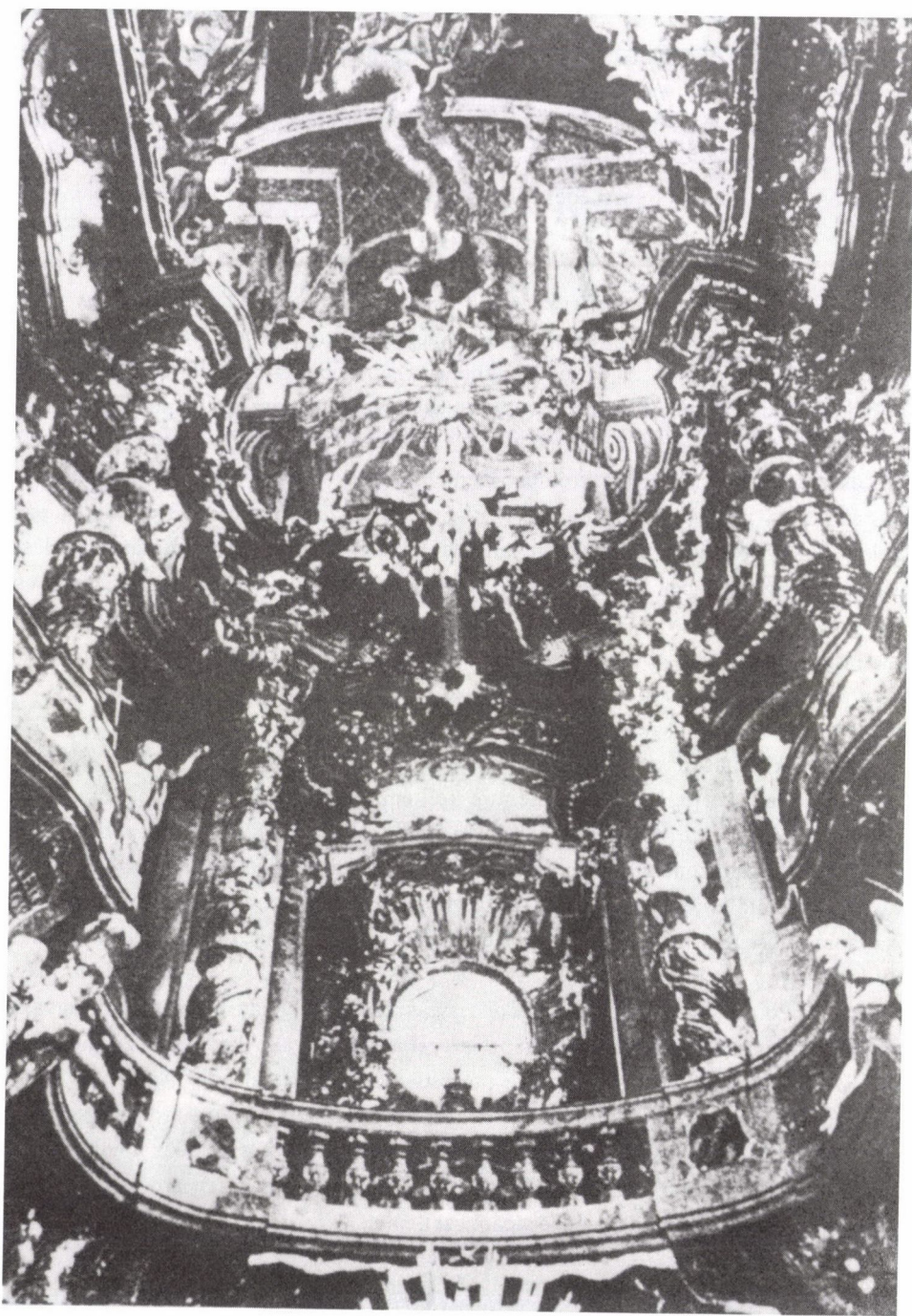
31. ábra. A citokróm cd1 enzim kristályszerkezete

unokáira. S hiszem, hogy a másik kedves professzorom Bruckner Győző is örülne a Náray-Szabó Istvánnal három évtizede közösen elindított röntgendiffrakciós szerkezetkutatások kiteljesedésének.

Köszönetnyilvánítás

Közvetlen munkatársaimról és tanítványaimról már többször is megemlékeztem. Sasvári Kálmán nevét mégis külön szeretném nagy tisztelettel megemlíteni. Tőle tanultam meg az *írás* nehéz és gyötrelmes mesterségét. Nem lehet közöttünk, gyengélkedése megakadályozta, hogy itt legyen körünkben. Innen küldöm neki köszönetemet és jókívánságomat. Az asszisztenseim közül köszönettel tartozom Kertész Csaba technikusként a több mint 30 éves hűséges munkájáért. Ugyancsak köszönöm titkárnőm Tóthné Csákvári Györgyi és üzemmérnököm Virágh Tibor sokoldalú támogatását és emberi hűségét. Volt munkatásaim közül Járdánházy Judit és néhai Matkó Gusztávné nevét pályakezdő éveimben nyújtott segítségükért soha el nem felejtetem. Az intézetben velem együttműködő kollégáim (akiknek neve a kivetített táblázaton olvasható) fogadják kollektív köszönetemet. Az MTA KKKI-ban mint első munkahelyemen eltöltött közel negyven év alatt igazgatóim voltak:

Schay Géza akadémikus, aki Náray-Szabó mellé asszisztensnek felvett, s akitől a publikációs tevékenységben tanultam sokat.



32. ábra. Barokk templombelső, a müncheni Nepomuki Szt. János templom belseje

Nagy Ferenc akadémikus aki tudományos csoportvezetőnek kinevezett, és segített az első diffraktométer megszerzésében.

Holló János akadémikus, aki tudományos osztályvezetőnek kinevezett, és segített a számítógép vezérelte diffraktométer megszerzésében és Náray-Szabó érdemeihez méltó visszavonulásának elintézésében. Hálás köszönettel tartozom mindhármuknak.

Jelenlegi igazgatóm Márta Ferenc akadémikus tizenöt éve támogatja munkámat. Páratlan segítséget nyújtott a röntgendiffrakciós laboratóriumunk 1991. évi korszerűsítésében. Mégis elsősorban azért szeretnék neki köszönetet mondani, mert négy kudarc ellenére az akadémiai tagságra való jelölésben mindvégig kitartott mellettem.

A több mint kétszáz hazai és 17 külföldi kutatótársamnak, akik a sokoldalú publikációs együttműködésben résztvettek egyedileg köszönetet nem mondhatok, nevüket természetesen a bemutatott diaposzítíveken felsoroltam. Kucsman és Kapovits professzor nevét ismételtelen szeretném kiemelni, mert a velük való kutatói kapcsolatuk mutatja, hogy mire mehet együtt szerves kémikus és szerkezetkutató. Bernáth Gábor és Sohár Pál professzorokkal való ugyancsak több évtizedes szoros együttműködésem elismerése az 1994-ben közösen elnyert Széchenyi díj. Külföldi partnereim közül csak Ribár Béla professzor a Vajdasági Tudományos Akadémia levelező tagjának nevét szeretném említeni. Több mint 20 éves termékeny kapcsolatunk módot nyújtott arra, hogy értékes tudományos eredményeket közösen publikálva a határainkon kívül élő magyarság érdekeit csendben, de érdemben szolgáljuk. Ebből a kooperációból született az izostrukturalitás vissza-visszatérő jelenségének felismerése.

Az utolsó szó jogán néhai szüleimre kell emlékezni. De lehet-e az anyai szerepet szavakba öntve megköszönni? Ez maradjon bensőm titka. Édesapámról, néhai Kálmán Péterről azonban szólanom kell. Nem volt nadrágos ember, a Magyar Tudományos Akadémia erdőőre volt a rákoskeresztúri birtokon, ahol a háború nehéz éve alatt szamuráj hűséggel védte a nemzet legfelsőbb szellemi intézményének vagyonát a nyilasokkal, a katonasággal, és az SS-legényekkel szemben. A Gestapo elhurcolta, de az erdőben dülő tíznapos csata ellenére visszaszökött szolgálati helyére. 1945 tavaszán azután az emberi felelőtlenség és kapzsiság elpusztította az Akadémia ezer hold erdejét, őt magát ismét csak a szerencse mentette meg a pusztulástól. Azután évek alatt gyökerekből az erdőt újra teremtette, s várta, hogy az államosított erdő egyszer majd visszakerül az Akadémia tulajdonába. Ezt meg nem érthette, s be sem következett, de ha naponta oda-vissza Rákoshegyről a Rózsadombra utazván ezen erdőn áthaladok, a levelek suttogásában érzem az édesapám szellemét.

Irodalomjegyzék

1. **Náray-Szabó, St.** Z.Krist., 71, 103. (1929)
2. **Náray-Szabó, St., Taylor, W.H., Jackson, W.S.** Z.Krist., 73, 117. (1930)
3. **Kálmán, A.** Acta Cryst., 22, 501. (1967)
4. **Náray-Szabó, I., Kálmán, A.** Silikattechnik, 12, 316. (1961)
5. **Jaffé, H.H.** J.Phys.Chem., 58, 185. (1954)
6. **Náray-Szabó, I.** Szilikátkémiai Monográfiák III. A szilikátüvegek fizikai tulajdonságai. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1962.
7. **McMurdle, H.F.** J.Res.Nat.Bur.Stand., 26, 489. (1941)
8. **Eltel, W.:** Silicate Science, Vol. I. Silicate Structures p. 62, Academic Press, New York, 1964.
9. **Bassl, G., Lajzerowicz, J.** Bull.Soc.franc.Minér.Crist., 88, 342. (1965)
10. **Llebau, F.** Glast.Ber., 35, 362. (1962)
11. **Crulckshank, D.W.J.** J.Chem.Soc., 5486. (1961)
12. **Náray-Szabó, I., Argay, Gy.** Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 39, 85. (1963)
13. **Kálmán, A., Crulckshank, D.W.J.** Acta Cryst., B26, 436. (1970)
14. **Kálmán, A., Stephens, J.S., Crulckshank, D.W.J.** Acta Cryst., B26, 1451. (1970)
15. **Kálmán, A., Crulckshank, D.W.J.** Acta Cryst., B26, 1782. (1970)
16. **Siegel, S., Tanl, B., Appleman, E.H.** Inorg.Chem., 8, 1190. (1969)
17. **Gundersen, G., Hedberg, K., Huston, J.L.** J.Chem.Phys., 52, 812. (1970)
18. **Kálmán, A.** J.Chem.Soc., (A) 1857. (1971)
19. **Güdel, H.U., Ballhausen, C.J.** Theor.Chim.Acta, 25, 331. (1972)
20. **Kálmán, A., Duffln, B., Kucsman, Á.** Acta Cryst., B27, 586. (1971)
21. **Kálmán, A., Sasvárl, K.** Cryst.Struct.Comm., 1, 243. (1972)
22. **Cook, R.E. Click, M.D., Rigau, J.J., Johnson, C.R.** J.Am.Chem.Soc., 93, 924. (1971)
23. **Cameron, A.F. Halr, N.J., Morris, D.G.** J.Chem.Soc., Perkin II, 1951. (1973)
24. **Kucsman, Á., Kálmán, A., Kapovits, I.** Acta.Chim.Acad.Sci.Hung., 53, 97. (1967)
25. **Kálmán, A.:** Atomsoportok és molekulák strukturájának röntgendiffrakciós meghatározása és értelmezése. (doktori értekezés) MTA, Budapest, 1974.
26. **Kálmán, A., Párkányi, L., Schawartz, J.** Acta Cryst., B33, 3097. (1977)
27. **Kálmán, A., Czugler, M., Argay, Gy.** Acta Cryst., B37, 868. (1981)
28. **Bombicz, P., Czugler, M., Kálmán, A.** Z.Krist., 210, 721. (1995)
29. **Musher, J.I.** Angew.Chem.Int. (English), Ed. 8, 54. (1969)
30. **Kapovits, I., Kálmán, A.** J.Chem.Soc.Chem.Comm., 649. (1971)
31. **Kálmán, A., Sasvárl, K., Kapovits, I.** Acta Cryst., B29, 355. (1973)
32. **Sólyom, S., Sohár, P., Toldy, L., Kálmán, A., Párkányi, L.** Tetrahedron Letters, 4245. (1977)
33. **Kálmán, A., Párkányi, L.** Acta Cryst., B36, 2372. (1980)
34. **Kucsman, Á., Kapovits, I., Párkányi, L., Argay, Gy., Kálmán, A.** J.Mol.Struct., 125, 331. (1984)
35. **Kucsman, Á., Kapovits, I., Kövesdl, I., Kálmán, A., Párkányi, L.** J.Mol.Struct., 127, 135. (1985)

36. Kucsman, Á., Kapovits, I., Czugler, M., Párkányi, L., Kálmán, A. *J.Mol.Struct.*, 198, 339. (1989)
37. Párkányi, L., Kálmán, A., Kucsman, Á., Kapovits, I. *J.Mol.Struct.* 198, 355. (1989)
38. Lam, W.Y. Duesler, E.N., Martin, J.C. *J.Am.Chem.Soc.*, 103, 127. (1981)
39. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Fülöp, V., Czugler, M., Kálmán, A. *Struct.Chem.*, 1, 305. (1990)
40. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Czugler, M., Fülöp, V., Kálmán, A. *Struct.Chem.*, 2, 529.
41. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Huszthy, P., Argay, Gy., Czugler, M., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T., Párkányi, L. *J.Mol.Struct.*, 300, 23. (1993)
42. Kapovits, I., Rábal, J., Szabó, D., Czakó, K., Kucsman, Á., Argay, Gy., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T., Párkányi, L. *J.Chem.Soc.Perkin II*, 847. (1993)
43. Kálmán, A., Párkányi, L., Szabó, D. *J.Mol.Struct.*, 317, 279. (1994)
44. Kálmán, A. *Croat.Chem.Acta*, 66, 519. (1993)
45. Lempert, K., Nyitrai, J., Zauer, K., Kálmán, A., Argay, Gy., Duisenberg, A.J.M., Sohár, P. *Tetrahedron*, 29 3565. (1973)
46. Kálmán, A., Argay, Gy. *Kém.Közl.*, 71, 129. (1991)
47. Zlinner, H. *Chem.Ber.*, 83, 153. (1950)
48. Patterson, A.L., Groshens, B.P. *Nature (London)* 173, 398. (1954)
49. James, V.J., Stevens, J.D. *Cryst.Struct.Comm.*, 2, 609. (1973)
50. Poppleton, B.J. *Acta Cryst.*, B32, 2702. (1976).
51. Czugler, M., Kálmán, A., Kovács, J., Plntér, I. *Acta Cryst.*, B37, 172. (1981)
52. Glusker, J., Lewis, M., Rossi, M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH publishers, Inc., New York, USA. (1984)
53. Kálmán, A., Argay, Gy., Fülöp, V., Rlbár, B., Lazar, D. *Acta Cryst.*, A43, 566. (1987)
54. Kálmán, A., Argay, Gy., Scharfenberg-Pfeiffer, D., Höhne, E., Rlbár, B. *Acta Cryst.*, B47, 68. (1991)
55. Kálmán, A., Argay, Gy., Zivanov-Stakic, Vladimirov, S., Rlbár, B. *Acta Cryst.*, B48, 812. (1992)
56. Kálmán, A., Párkányi, L., Argay, Gy. *Acta Cryst.*, B49, 1039. (1993)
57. Speler, G. Párkányi, L., *J.Org.Chem.*, 51, 218. (1986)
58. Fülöp, V., Molr, J.W.B., Ferguson, S.J., Hajdu, J. *Cell*, 81, 369. (1995)

ELŐADÁSOK

SZÉNHIDRÁTOK ÉS SZÁRMAZÉKAIK FÉMKOMPLEXEINEK EGYENSÚLYI VISZONYAI ÉS LOKÁLIS SZERKEZETE*

NAGY LÁSZLÓ

(József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
Szeged, Dóm tér 7, 6720)

Bevezetés

A szénhidrátok és származékaik biológiai fontosságát, szerepét különösebben nem kell hangsúlyozni. Elég csak annyit megemlíteni, hogy vázanyagok, energiahordozók, a szívglükózidok, a flavoidok, a nukleinsavak stb. alkotórészei. A Földön a legnagyobb mennyiségben előforduló természetes szerves anyag pedig éppen egy polisacharid, a cellulóz. Az élő szervezetekben különböző fémionok kisebb-nagyobb mennyiségben szintén előfordulnak, így kézenfekvőnek látszik hogy a két anyag között kölcsönhatás van. Régóta (1825) ismert az a tény, hogy a szénhidrátok valamilyen vegyületet képeznek a fémionokkal, azonban a tervszerű vizsgálatok csak kb. huszonöt évvel ezelőtt kezdődtek el (éppen egy Ausztráliában élő magyar származású kutató, Angyal János aktív közreműködésével), és ma is intenzíven folytatódnak.

A JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén 1983-ban indultak el a bioszervetlen kémiai kutatások, amelyeknek az egyik témája a címben jelzett terület. E témában az alábbi főbb területeken dolgoztunk:

- i., az átmenetifémek szénhidrátkomplexeinek előállítás, elektronszerkezetének és geometriájának a vizsgálata
- ii., az átmenetifémek különböző szénhidrátszármazékokkal (aminosav-szénhidrát adduktumok: PHTAc = 2-polihidroxialkil-thiazolidin-4-karbonsavak, *N*-D-glükonil-aminosavak, Amadori-termékek) képzett komplexeinek egyensúlyi vizsgálata és szerkezetük meghatározása
- iii., szénhidrátok és származékaik különböző oxidációs állapotú mangán-komplexeinek elektrokémiai és szerkezetvizsgálata

* Az MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottságának 1996. február 19-i ülésén elhangzott előadás anyaga

iv., az organoón(IV) kation (főként diorganoón(IV) származékok) szénhidrát-komplexeinek egyensúlyi vizsgálata, a vegyületek előállítása és szerkezetük meghatározása. Ez utóbbi területen mintegy negyven ligandum száz komplexét állítottuk elő (amelyek közül hetven új vegyület), tizenkettő rendszer egyensúlyi vizsgálatát végeztük el és hat komplex lokális szerkezetét határoztuk meg.

Figyelembe véve lehetőségeinket, valamint azt, hogy a bioszervetlen kémia tárgya elsősorban a fémionok szerepének tanulmányozása az élő szervezetekben és az utóbbiak modelljeiben, munkánkat mi is a fémionnal "történetekre" koncentráltuk. Csak az utóbbi időben kezdtünk el foglalkozni a rendszereknek a ligandum oldaláról való vizsgálatával is.

A szilárd állapotban előállított szénhidrátkomplexek általában polikristályos vagy amorf anyagok. A ligandum alkoholos hidroxilcsoportjai között kialakuló hidrogénhidak, valamint a komplexek higroszkópos jellege miatt röntgendiffrakciós mérésekre alkalmas egykristályt igen nehéz, vagy lehetetlen előállítani, különösen az átmeneti-fémek komplexeiből. A vegyületek lokális szerkezetének, geometriai paramétereinek meghatározására ezért kiterjedten alkalmaztuk az utóbbi időben kifejlesztett ún. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) módszert. Munkám igen jelentős részének az eredményeit éppen az utóbb említett módszer alkalmazásával nyertem.

Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

A mérések és preparálások során lehetőleg a kereskedelemben hozzáférhető leg-tisztább anyagokat alkalmaztuk. Ha szükséges volt, az anyagokat átkristályosítással, vagy desztillálással tisztítottuk. Minden mérésnél és oldatkészítésnél kétszeresen desztillált vizet használtunk.

2.2. Mérési eljárások

2.2.1. Egyensúlyi mérések

- A pH-metriás méréseket automatikus titrálóberendezésekkel végeztük 25°C-on, 0.1 mol dm⁻³ ionerősségű nátrium-perklorát oldatban. Az üvegelektrodot (Radelkis OP-0718P) minden titrálás előtt ismert koncentrációjú Tris (tris(hidroximetil)metilamin) és perklorosav elegyére kalibráltuk. A referencia Radelkis OP-0831P típusú ezüst/ezüst-klorid elektród volt. Az elektródpotenciált Radelkis OP-208/1 precíziós digitális pH-mérővel mértük. A mérési adatok feldolgozására (a protonálódási és komplex stabilitási állandók meghatározására) a PSEQUAD számítógépes programot alkalmaztuk.

2.2.2. Polarográfias vizsgálatok

A polarogramokat Radelkis Universal Polarograph OH-105 és Radiometer PO4 Polariter berendezésekkel vettük fel. Összehasonlító elektródként kalomel szolgált. A higany-magasság 55 cm, a kapillárisállandók: $m = 2.1 \text{ mgs}^{-1}$, $t = 3.2 \text{ s}$ voltak.

2.2.3. Szerkezetvizsgálatok

- A vas(III)komplexek Mössbauer spektrumát szobahőmérsékleten, ill. 77 K-en palládiumra adszorbeált ^{57}Co forrás alkalmazásával vettük fel. Az ónorganikus komplexek vizsgálatához SM 2201, vagy RANGER spektrométert alkalmaztunk. A sugárforrás CaSnO_3 mátrixban levő ^{119}Sn (0.1 GBq aktivitású) volt. Az izomereltolódást SnO_2 -hoz vagy CaSnO_3 -hoz viszonyítottuk. A Mössbauer-paraméterek meghatározására a spektrumokat Lorentz-típusú görbeként a legkisebb négyzetek módszerével számítógéppel értékeltük. A paraméterek reprodukálhatósága: $IS \pm 0.02 \text{ mm/s}$, $QS \pm 0.04 \text{ mm/s}$ volt.

- A vas(III)komplexek ESR spektrumait szobahőmérsékleten 9.5 GHz-en 100 kHz modulációval vettük fel. A mikrohullám teljesítménye 10 mW, az amplitúdó moduláció 0.1 mT volt. A mangánkomplexek ESR-spektrumának mérésére ECS 106 (Bruker) berendezést alkalmaztunk. A mikrohullám teljesítménye 10 mW, a modulációs frekvencia 100 kHz, míg a mikrohullám frekvencia 9.165 GHz volt.

- A szilárd komplexek hőmérsékletfüggő mágneses szuszceptibilitás adatait B-MB/7 berendezéssel vettük fel. A mágneses térerősség: 0.8 T, a szuszceptibilitási standard pedig réz(II)-szulfát volt. Az EXAFS és XANES méréseket Japánban, a lineáris részecskegyorsítóra (2.5 GeV, 300mA) telepített EXAFS berendezésekkel (BL6B, BL7C és BL10B) a "Photon Factory, National Institute for High Energy Physics" intézetben végeztük. Mindenkor a vizsgált komplex fémionjának a K-héját gerjesztettük. A mintától függően (szilárd, oldat vagy híg oldat) transzmissziós vagy pedig fluoreszcenciás detektálási módot alkalmaztunk.

A mért röntgensugár abszorpciós spektrum nem más mint a minta abszorpciójának, $\mu x = \ln(I_0/I)$, a röntgensugár energiájával (E) való változása (μ az abszorpciós koefficiens, x a minta rétegvastagsága, I_0 a beeső, I a kilépő röntgensugárzás intenzitása). Egy abszorpciós spektrum általában 481 mérési pontból áll, egy-egy pont méréséhez 2 másodpercig integráltuk a jelet. A röntgensugár energiáját a fémréz spektrumának első inflexiós pontjára (8980.6 eV) kalibráltuk. A szilárd mintákat bórnitriddel hígítottuk. Híg oldatok vizsgálatánál fluoreszcenciás detektálási módot alkalmaztunk, amikor is az oldatokat egy polietilén tasakban tartottuk.

EXAFS spektrumok feldolgozása

Az EXAFS spektrumokat a fémion küszöbenergiája feletti spektrumrészből nyertük. A háttérabszorpciót az ún. Viktoreen-féle képlettel vontuk ki a teljes abszorpcióból. A μ_0 abszorpciót pedig spline-függvénnyel számítottuk ki.

Az így nyert $\chi(k)$ EXAFS modulációt az alábbi egyenlet szerint normalizáltuk:

$$\chi(k) = \{\mu(k) - \mu_0(k)\} / \mu_0(k)$$

ahol a k a fotoelektron hullámszámát jelenti, amelyet az alábbi egyenlet definiál:

$$k = \sqrt{2m(E - E_0)} / \hbar.$$

E a röntgensugár aktuális energiáját, míg E_0 az abszorber atom minőségétől függő ún. küszöbenergiát jelenti. Az így nyert EXAFS oszcillációt k^3 -el súlyoztuk, majd Fourier-transzformáltuk, és megkaptuk a radiális eloszlási függvényt, $\Phi(r)$ -t. A Fourier-transzformált görbén az egyes csúcsokhoz tartozó távolságok (pm-ben) a megfelelő koordinációs szférának a központi atomtól való átlagos távolságának felel meg.

Görbeillesztési eljárás

A szerkezeti paramétereket (kötéstávolság, koordinációs szám, Debye-Waller féle faktor) végül úgy kapjuk meg, hogy nemlineáris görbeillesztési eljárással összevetjük az egy elektron egyszeri visszaverődésen alapuló elméleti függvényét a mért görbe feldolgozott alakjával. Az elméleti egyenlet alakja a következő:

$$\chi(k)_{\text{kalc}} = \sum \{N_j / (kr_j^2)\} \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-2r_j/\lambda_j) F_j(\pi, k) \sin(2kr_j + \alpha_j(k)) \quad (2)$$

Az egyenletben $F_j(\pi, k)$ a röntgensugárnak az abszorbeáló atomtól r_j távolságra levő N_j -dik visszaverő atomról történő visszaverődésének az amplitúdója. A λ_j , az ún. amplitúdó redukciós faktor, a nemrugalmas ütközéseket veszi figyelembe, míg az $\alpha_j(k)$ a teljes visszaverődéshez tartozó fáziseltolódást írja le.

A nemlineáris, legkisebb négyzetek módszerével történt görbeillesztés során négy paramétert változónak tekintettünk (N_j , r_j , E_{0j} és σ_j), még az amplitúdó redukciós faktort, amelyet ismert szerkezetű vegyületek EXAFS-spektrumának analiziséből nyertünk, állandó értéken tartottunk, és a hibanégyzetösszeget (R) minimalizáltuk.

$$R = \sum_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^6 \{\chi(k)_{\text{mért}} - \chi(k)_{\text{szám}}\}^2 \quad (3)$$

Néhány komplexnek EXAFS módszerrel általunk meghatározott szerkezeti paramétereit az 1. táblázatban mutatom be.

* Megjegyzések az 1. táblázathoz:

a görbeillesztés során állandó értéken tartott paraméter ; N_j , r , σ , a görbeillesztés során változónak tekintett paraméterek ; (I) = 2-amino-1,6-anhidro-2-dezoxi- β -D-glükopiranoz ; (II) = 2-(polihidroxi-alkil)thiazolidin-4-karbonsav ; LacA = laktobionsav ; GlcA = D-glükuronsav ; Gal = D-galaktoz ; N-D-glügli = N-D-glükonilglicin ; HyA = hialuronsav

1. táblázat

Különböző szénhidrátkomplexek EXAFS módszerrel általunk meghatározott szerkezeti paramétereit. Az r , N , és σ a kötéstávolságot, a koordinációs számot, és a Debye-Waller faktort jelenti *

Ligandum	Kötés	N_1	N^*	r/pm	σ/pm	Ligandum	Kötés	N_1	N^*	r/pm	σ/pm
D-fruktóz	Fe-O	5.9	6	195	9.8	N-D-glügli szilárd	VO-O,N	4.7	5	195	1.3
	Fe...C		4	277	6.9		Zn-O,N	4.3	4	205	8.0
	Fe...Fe		1	310	6.0		Zn...C		6	290	10.0
D-ribóz	Cu-O(eq)	6.01	4	191	7.5	(II)	Zn...O,C,S		6	386	14.0
	Cu-O(ax)		2	230	13.0		Mn-O,N	6.3	6	216	9.5
	Cu...C		2	271	10.0		Mn...C		6	305	11.0
D-glükóz-amin	Cu-O(eq)	6.07	3	193	7.7	(II)	Mn...O,C,S		8	375	18.0
	Cu-N(eq)		1	193	7.7		Ag-N	1.97	1	203	5.0
	Cu-O(ax)		2	234	13.0		Ag-S		1	230	4.6
	Cu...C		2	274	10.0		Ag...C		4	294	19.0
adenozin pH 6	Cu-O(eq)	5.92	4	191	5.4	(II)	Ni-O,N	6.01	6	203	8.0
	Cu-O(ax)		2	232	6.8		Ni...C		6	284	9.5
	Cu...C		2	275	8.4		Ni...O,C,S		8	390	15.0
uridin pH 6	Cu-O(eq)	5.81	4	192	7.9	(I)	Cu-O(eq)	5.96	2	193	4.6
	Cu-O(ax)		2	234	7.9		Cu-N(eq)		2	193	4.6
	Cu...C		2	279	9.6		Cu-O(ax)		2	220	2.0
HyA	Cu-O(eq)	5.96	4	191	8.2	Et ₂ SnLacA	Cu...C		4	275	7.7
	Cu-O(ax)		2	234	3.2		Cu...Cu		1	299	7.3
	Cu...C		2	313	13.0		Sn-O(intra)		3	206	5.1
HyA	Zn-O	4.3	4	202	8.1	Et ₂ SnGal	Sn-O(inter)		1	246	5.1
	Zn...C		2	299	13.2		Sn...C		6	323	3.3
							Sn...Sn		1	324	9.5
N-D-glügli vízben	Cu-O(eq)	5.98	2	190	5.6	Et ₂ SnGal	Sn-O(intra)		3	208	4.1
	Cu-N(eq)		2	190	5.6		Sn-O(inter)		1	255	4.1
	Cu-O(ax)		2	215	2.5		Sn...C		6	307	5.1
	Cu...C		4	270	2.8		Sn...Sn		1	362	6.3
N-D-glügli szilárd	Cu...Cu		1	297	11.4	LacA	Mn(IV)-O		6	208	2.3
	Ni-O,N	5.8	6	204	6.6		Mn(IV)-O		6	208	3.5
	Ni...C		6	285	5.4		Mn(IV)-O		6	209	1.9
	Ni...Ni		1	302	8.7		Mn(III)-O		6	209	3.6
N-D-glügli szilárd	Ni...C		6	394	5.2	Maltit	Mn(III)-O		6	206	1.0
	Co-O,N	5.8	6	200	11.9		Mn(III)-O		6	208	3.3
	Co...C		6	290	11.7	GlcA					
	Co...Co		1	303	7.6						

- Az FTIR és Raman spektrumokat Biorad Digilab Division FTS-65A ill. Biorad Digilab FT Raman berendezésekkel vettük fel. Az IR spektrumok felvételéhez KBr passztillát készítettünk, míg a Raman vizsgálatoknál az anyagokat egy üvegapillárisban tartottuk.

Új tudományos eredmények

3.1. A vas(III)komplexek előállítása és szerkezet-meghatározása

- Aldózok, ketózok, di- és triszacharidok, cukoralkoholok és aldonsavak mintegy harminc, vízben jól oldódó (C_{\max} 1-2 mol.dm⁻³), mind szilárd formában, mind oldatban hosszú időn keresztül stabilis vas(III)komplexét állítottunk elő. A vegyületek vas(III)-tartalmát spektrofotometriás, titrimetriás, és atomabszorpciós módszerrel határoztuk meg. A komplexek szervesanyag-, víz-, és hidroxidion tartalmára termogravimetriás mérésekből következtettünk. A vegyületek anionos karakterűek, ellenionként nátriumot tartalmaznak, amelynek mennyiséget lángfotometriás módszerrel határoztuk meg [1-2].

- Az összes vas(III)komplex Mössbauer-spektruma egy szimmetrikus dublettből áll. A folyékony nitrogén hőmérsékletén mért paraméterek Izomer Eltolódás (Isomer Shift) IS = 0.46 mm/s, Kvadrólópus Felhasadás (Quadrupole Splitting) QS = 0.68-0.75 mm/s) szerint nagyspinszámú oligomer, vagy polimer összetételű komplexek képződnek. Az IS értékek a kísérleti hibák határain belül megegyeznek egymással, ami arra mutat, hogy a vas(III) atommagjának helyén az elektronsűrűség kevésbé függ a donor oxigénatom minőségétől (protonált vagy deprotonált, alkoholos hidroxilból, vízből vagy hidroxidionból származik) mint az elektromos tér gradiense a mag körül.

- A komplexek ESR spektruma két komponens szuperpozíciójának az eredménye:

1., Egy $g=2$ -nél megjelenő széles vonalnak (35-250 mT), ami a nagyspinszámú paramágneses vas(III)ionok közötti erős antiferromágneses kölcsönhatásra mutat. A spektrum alakja és vonalszélessége függ a dipól-dipól, valamint a kicserélődési kölcsönhatástól. Ha a dipól-dipól kölcsönhatás a domináns, Gauss-görbét, ha az utóbbi akkor Lorentz-típusú görbét kapunk. Az általunk előállított komplexek ESR spektruma a kettő keveréke és kismértékben aszimmetrikus.

2., A legtöbb esetben $g = 4.2$ -nél egy keskeny vonal is található, amelynek az átlagos szélessége 5-30 mT között változik. Ez a vonal az izolált nagyspinű vas(III)-ionokra jellemző. Az izolált vas(III)ionok mágneses szuszceptibilitása követi a Curie-Weiss törvényt. Alacsonyabb hőmérsékleten az egyenes elhajlik, ami a vas(III)-ionok közötti antiferromágneses kölcsönhatásra utal. A számított kicserélődési integrál értéke ($-J = 11-20$ cm⁻¹) a dihidroxo-hidas komplexekre jellemző [3].

Az ESR spektrumokból meghatároztuk a komplexekben levő, kölcsönhatásban álló és az izolált vas(III) centrumok arányát, amely az alábbi paraméterektől függ:

a., A ligandum minőségétől. Karboxilátcsoport jelenlétében az izolált ionok aránya megnövekszik, ami a karboxilátcsoport oxigénatomjának erősebb elektron-párdonor képességének tulajdonítható.

b., A komplexek előállítási módjától. A kiindulási oldatban a ligandum:vas(III) arány, vagy az oldat pH-értékének növelésével az izolált részecskék aránya megnövekszik.

c., Az előállítás során alkalmazott vas(III)só anionjának minőségétől. Ennek oka valószínűleg az, hogy a viszonylag tömény ($1-2 \text{ mol dm}^{-3}$) oldatokban a víz aktivitása különböző mértékben változik meg az anion minőségének változtatásával.

Úgy találtuk, hogy a redukáló cukrok vaskomplexei kismennyiségű vas(II)-t is tartalmaznak. A vas(II) mennyisége függ a komplex előállítási módjától (pH, hőmérséklet, reakcióidő).

- ^{13}C NMR relaxációs mérésekkel megállapítottuk, hogy a D-glükóz és a D-szacharóz vizes oldatában, lúgos közegben a vas(III)ionnak nincs kitüntetett koordinációs helye, hanem ún. koordinációs izomerek képződnek [2].

- Az oldatokban és szilárd állapotban egyaránt lefolytatott EXAFS és XANES vizsgálatok teljes mértékben alátámasztották az ESR- és Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményeit [4]. A XANES spektrumok nagyspínű vas(III)komplexek képződését mutatják. Az oldatokban és szilárd állapotban egyaránt az első koordinációs szférában mért átlagos Fe-O kötéstávolság (196 pm) az oktaéderes szerkezetű, a második atomi szférában talált Fe...C ún. nemkötő távolság (285 pm) a kelát, míg a Fe...Fe távolság (310 pm) a μ -dihid-roxo hidas dimer vas(III)komplexekre jellemző. Megjegyezzük azonban, hogy az EXAFS módszerrel nem lehet különbséget tenni az első koordinációs szférában levő oxigénatomok (azaz, hogy deprotonált, vagy protonált alkoholos hidroxilból, vízből vagy hidroxidionból származik-e az oxigén) kötéstávolsága között, csak ezen atomoknak a központi atomtól mért átlagos távolságát tudjuk meghatározni.

3.2. A réz(II)komplexekről

- Egyensúlyi, és az oldatban levő részecskék szerkezetvizsgálatának eredményei szerint, az *N*-D-glükonilglicin a karboxilát-, az amino- (XANES) és az alkoholos hidroxilcsoportok (CD) részvételével, széles pH-tartományban stabilis komplexeket képez a réz(II)ionnal. ESR méréseink szerint, a lúgos tartományban dimer részecskék képződnek, amelyek mennyisége függ az oldatban levő ligandum:fém aránytól [5]. A komplexek torzult okta-éderes szerkezetűek (EXAFS) oldatban és szilárd állapotban egyaránt. ($\text{Cu-O}_{\text{eq}} = 195 \text{ pm}$, $\text{Cu-O}_{\text{ax}} = 215 \text{ pm}$). Az utóbbi, viszonylag rövid axiális kötéstávolság arra mutat, hogy az axiális pozíciókat a víz oxigénatomjánál erősebb donorképességű atom (valószínűleg alkoholos hidroxilból származó oxigénatom) fog-

lalja el. A dimer részecskében a Cu...Cu nem-kötő távolság 297 pm, amely jellemző a μ -dihidroxid hidas réz(II)komplexekre [6].

- Nagyszámú réz(II)komplexet állítottunk elő szilárd formában. A kémiai analízis azt mutatta, hogy polinukleáris, anionos karakterű vegyületek képződtek. Az ESR eredmények szerint azonban a polinukleáris vegyületek nagyrésztben nincs antiferromágneses kölcsönhatás a fémionok között. Következésképpen a polimerizáció nem a hidroxidionokon mint hidsoporton, hanem a ligandumokon keresztül játszódik le. Így a paramágneses részecskék távolabb kerülnek egymástól, elkerülve az erős antiferromágneses kölcsönhatás lehetőségét [7].

- A D-ribóz és a D-glükózamin lúgos vizes oldatban 1:1 = Cu²⁺:L összetételű, stabilis dimer (ESR- és XANES- spektroszkópia) komplexet képez a réz(II)ionnal. Az EXAFS mérések eredményei szerint a Cu-O_{eq} = 191 pm és a Cu-O_{ax} = 230 pm kötéstávolságok nem különböznek lényegesen a réz(II)-hexaaqua ionban mért megfelelő távolságoktól (194 és 234 pm). A mért nemkötő Cu...C távolság 275 pm nagyságú, amely jellemző érték a réz(II) kelátkomplexekre. E dimer részecskében a Cu...Cu távolságot nem sikerült meghatározni, mivel a Cu...C és a Cu...Cu kölcsönhatásra jellemző csúcsok átfedésben vannak az EXAFS Fourier-transzformációs görbéjén [8].

- Az adenozin és az uridin réz(II)komplexeinek összetétele és stabilitása nagymértékben függ az oldat pH-értékétől. Enyhén savas és semleges közegben a ligandum bázis részének nitrogénatomjai koordinálódnak. pH 7-9 között nem képződik stabilis komplex, az oldatból réz(II)-hidroxid válik ki, amely a pH további növelésével diamágneses (ESR-csendes, dimer) komplex képződése közben feloldódik. E részecske lúgos közegben monomer komplex képződése közben szétesik. A hidrogénion koncentráció változtatásával járó szerkezetváltozást EXAFS és XANES módszerrel követjük, és meghatároztuk dimetil-szulfoxid-víz 1:1 arányú elegyében a részecskék lokális szerkezetét. Megállapítottuk, hogy lúgos közegben a ligandum D-ribóz részének deprotonált hidroxilcsoportjai koordinálódnak a réz(II)ionhoz. A Cu-O_{ax} kötéstávolságok rövidebbek mint a réz(II)hexaaqua kationban mért értékek, ami arra mutat, hogy a víznél erősebb donocitású csoport koordinálódik (valószínűleg DMSO molekulák) ebben a pozícióban. A diamágneses részecskében a nemkötő Cu...Cu távolságot – hasonló okokból mint a D-ribóz és D-glükózamin komplexeinél már említettük – nem tudtuk meghatározni [9].

- A 2-amino-1,6-anhidro-2-dezoxi- β -D-glükopiranoz a pH 4-8 tartományban igen stabilis, Cu₂L₄ összetételű, dimer komplexet (ESR) képez a réz(II)ionnal. A XANES spektrum egyértelműen mutatja az aminocsoport koordinálódását. Az EXAFS mérések eredményei szerint az axiális pozíciókat (Cu-O_{ax} = 220 pm) – hasonlóan a réz(II)-N-D-glükonilglicin komplexéhez – vagy alkoholos hidroxil-csoportok, vagy az aminocsoport

foglalja el. A mért Cu...C távolság a réz(II)-kelátokra jellemző (1. táblázat). A nemkötő Cu...Cu távolság pedig arra mutat, hogy protonált alkoholos hidroxil csoportok képeznek hidat a réz(II)ionok között [10].

- Az EXAFS mérések eredményei szerint a hialuronsav réz(II)komplexe szilárd állapotban Cu:L = 1:2 összetételű, torzult oktaéderes szerkezetű részecske, amelyben a ligandum a karboxilát és alkoholos hidroxilcsoportokon keresztül koordinálódik a rézhez. A vegyület XANES spektrumának analízise egyértelműen kizárja a ligandum acetamino-csoportjában levő nitrogénatom koordinációját. Az első koordinációs szférában mért Cu-O távolságok hasonló nagyságúak mint a fentebb említett réz(II)komplexekben mért értékek. Az öt-, vagy hattagú kelátkomplexekben a nemkötő Cu...C távolság általában 275-285 pm közzé esik. Ezzel összevetve a réz(II)-HyA komplexben mért nemkötő Cu...C távolság (313 pm) és a megfelelő Debye-Waller faktor (13 pm), azonban feltűnően nagy. Ez arra mutat, hogy a hialuronsav nem öt-, vagy hattagú kelátkomplexet képez a réz(II)ionnal, hanem a ligandum ún. makrokelátként koordinálódik [10].

3.3. A mangán különböző oxidációs állapotú komplexei

- Polarográfiás módszerrel feltártuk a D-laktobionsav, [11] a maltit (H-O- α -glükopiranozil-D-glükonát), [12] a D-szacharóz, [13] a taci ((1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxi-cis-inozit) és a tdc (1,3,5-trideoxi-1.3.5-tris(dimetilamino)-cis-inozit)) [14] ligandumok, különböző oxidációs állapotú mangánionnal képzett komplexeinek redoxi tulajdonságait, lúgos vizes közegben. Az egyes elektronátmenetek félépcsőpotenciálját a 2. táblázatban gyűjtöttük egybe. A tdc ligandum polarográfiásan aktívnak bizonyult. Megállapítottuk, hogy a laktobionsav stabilizálja a mangán(II) és mangán(IV) oxidációs számú formákat. A szacharóz stabilis mangán(II), mangán(III) és vegyes oxidációs állapotú mangán(II,III) komplexet képez. A maltit és a taci a mangán mindhárom oxidációs számú formájával vízzeloldható komplexet képez.

2. táblázat

A mangán redoxiátmeneteinek félépcsőpotenciáljai ($E_{1/2}$)

Elektród folyamat	$E_{1/2}$ V vs. telített kalomel elektród			
	Lac.	Sach.	Mal.	taci
Mn(II) \rightarrow Mn(III)	-0.615	-0.447	-0.625	-0.752
Mn(III) \rightarrow Mn(IV)	-0.315	—	-0.347	-0.475
Mn(II) \rightarrow Mn(0)	-1.670	-1.732	-1.715	-1.715
Mn(IV) \rightarrow Mn(III)	-0.320	—	-0.382	-0.485
Mn(III) \rightarrow Mn(II)	-0.630	-0.474	-0.690	-0.730
Mn(II,III) \leftrightarrow Mn(III,III)	—	-0.493	—	—

a polarogramokat 1 mol dm⁻³ nátrium-hidroxidban vettük fel

- ESR módszerrel kimutattuk, hogy a mangán(II)-szacharóz, -maltit, -taci és -tdci komplexe lúgos közegben (pH 10) teljes mértékben dimer formában van jelen. A mangán(II)-laktobionsav komplex ESR jele pH = 5 körül minimumot mutat, majd lúgos közegben teljes egészében eltűnik, jelezve a mangán(II)ionok közötti erős anti-ferromágneses kölcsönhatást, azaz a dimer részecskék képződését.

- Polarográfiás módszerrel meghatároztuk a redoxi reakciókban résztvevő részecskék összetételét, azaz az egy mangán(II)ionra eső, a redoxireakcióban felvett vagy leadott ligandum és hidroxidionok számát.

- Ugyancsak polarográfiás módszerrel, EDTA segédligandum alkalmazásával, az ún. kompetíciós módszerrel meghatároztuk néhány mangán(II), mangán(III) ill. mangán(II,III) szénhidrátkomplex látszólagos stabilitási állandóját, lúgos közegben.

- Nagyszámú, különböző oxidációs állapotú mangánt tartalmazó szénhidrátkomplexet állítottunk elő szilárd formában. A vegyületek összetételét standard analitikai módszerekkel határoztuk meg. A mangán oxidációs állapotára jodometriás mérésekből következtettünk. A mágneses szuszeptibilitás [15] mérések eredményei azt mutatták, hogy a komplexek oligomer szerkezetűek, amelyekben hídként a legtöbb esetben hidroxidionok szerepelnek. Megállapítottuk, hogy az oldatban jól definiált összetételű komplexek, szilárd állapotban, az oligomerizáció következtében elvesztik sztöchiometriás jellegüket. A vegyületek lokális szerkezetét EXAFS módszerrel határoztuk meg szobahőmérsékleten és 20 K fokon (1. táblázat). Az eredmények szerint a dimer részecskékben a Mn-O és a Mn...C távolságok az oktaéderes mangán(X) kelátokra jellemzőek. A nemkötő Mn...Mn távolság (276 pm) pedig igen közeli a fotoszisztema II-ben mért 271 pm-es értékhez. A XANES spektrumok egyértelműen mutatják a vegyes oxidációs állapotú mangán-szacharóz komplex képződését [16].

- pH-metriás módszerrel meghatároztuk a mangán(II)-taci, a -tdci, a -D-laktobionsav és a -D-glükonsav komplexeinek lépcsőzetes stabilitási állandóját.

- A mangán(II)-taci komplexből sikerült egykristályt előállítani és röntgendiffrakciós módszerrel a szerkezetét meghatározni [14].

3.4. Ónorgánikus komplexek egyensúlyi viszonyai és szerkezete

- pH-metriás módszerrel meghatároztuk a dietilón(IV)²⁺ kation vizes oldatban lezajló hidrolízisének egyensúlyi állandóit, amelyek igen jól egyeznek az irodalomban közölt, közel azonos feltételek mellett mért adatokkal. Megállapítottuk, hogy a dialkil fémion nagy része monomer részecskék között oszlik meg. A dimer komplexek összkoncentrációja csak kb. 10%-a az organoón(IV) kation analitikai koncentrációjának [17].

- A hidrolízisállandók ismeretében meghatároztuk néhány bioligandum organoón(IV)²⁺ komplexének stabilitási állandóit. Úgy találtuk, hogy a PHTAc ligandumok aminosav típusú koordinációval kapcsolódnak a dietilón(IV)²⁺ kationhoz. A polihidroxi lánc hidroxilcsoportjai, ellentétben az átmenetifémek komplexeivel, (lásd később) nem vesznek részt közvetlenül a koordinációban. Mössbauer spektroszkópiás méréseink szerint, a szilárd állapotban előállított dietilón(IV)-PHTAc komplexek trigonális bipiramis szerkezetűek [71].

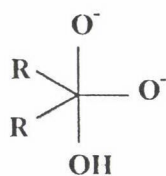
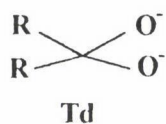
- Az *N*-D-glükonil- α -aminosavak széles pH-tartományban stabilis komplexet képeznek a dietilón(IV)²⁺ ionnal. A ligandum a deprotonált karboxilátcsoport oxigénatomján, az amidcsoport nitrogénatomján és a C(2) atomon levő hidroxilcsoporton keresztül koordinálódik a fémhez. Megállapítottuk, hogy az *N*-D-glükonil- β -alanin származék amidcsoportja azonban pH 8 felett kizorul a koordinációs szférából, és a karboxil csoport mellett csak alkoholos hidroxilcsoportok vesznek részt a koordinációban. Gyorsfagyasztott oldatok Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálata azt mutatta, hogy a pH növelésével trigonális bipiramis, oktaéderes, majd ismét trigonális bipiramis szerkezetű részecskék képződnek [18].

- A dietil-, [19] a dibutil-, [20] és a dibenzilón(IV)-oxid [21] egyszerű szénhidrátokkal (amelyek csak {O,O} donoratomokat tartalmaznak) képzett nagyszámú komplexét állítottuk elő szilárd formában. A termékek FTIR- és XANES-spektrumai (az Sn-O és az Sn-C kötések jelenlétének az indikálása) jól definiált vegyületek képződésére mutattak. Úgy találtuk, hogy a legtöbb esetben 1:1 összetételű komplexek keletkeznek, amelyekben először általában a *cis*-helyzetű két deprotonált hidroxilcsoport koordinálódik a központi atomhoz. Ugyanakkor a di- és triszacharidok - a kiindulási feltételek változtatásával - több ónorga-nikus részecskét is koordinálhatnak.

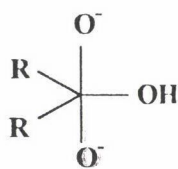
- A vegyületek egy része monomer, de túlnyomó része oligomer összetételű oldatban és szilárd állapotban egyaránt. A kísérleti Mössbauer QS és az ún. PQS (Parciális Kvadrupólus Felhasadás, Partial Quadrupole Splitting, 3. táblázat) elmélet alapján számított értékek összevetése azt mutatta, hogy a szerkezetük alapján a vegyületeket négy csoportra oszthatjuk (1. ábra):

- i., tisztán tetraéderes,
- ii., tisztán trigonális bipiramis,
- iii., tisztán oktaéderes,

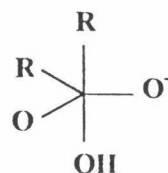
iv., és olyan komplexek, amelyek különböző molarányban trigonális bipiramis és oktaéderes szerkezetű részecskéket tartalmaznak. (4. táblázat). A két különböző szerkezetű részecske molaránya függ az oligomerizáció mértékétől. Az oktaéderes részecskék az oligomer lánc belső részén helyezkednek el, míg a trigonális bipiramis részecskék a láncvégek tagjai. Úgy találtuk, hogy a dietilón(IV)²⁺ származékok között több



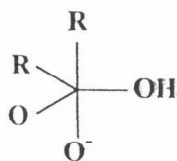
TBPY₁



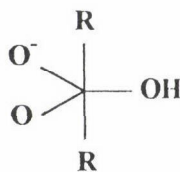
TBPY₂



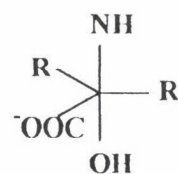
TBPY₃



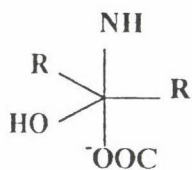
TBPY₄



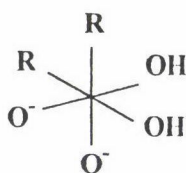
TBPY₅



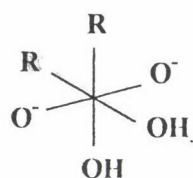
TBPY₆



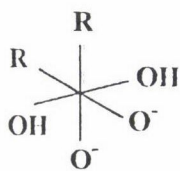
TBPY₇



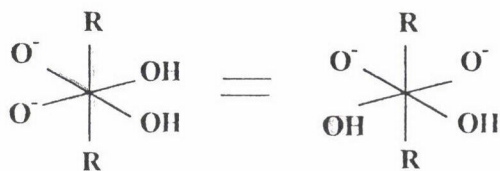
Oh₁



Oh₂



Oh₃



Oh₄

1. ábra. Az ónorganikus szénhidrátkomplexek idealizált szerkezete

3. táblázat

A különböző funkciós csoportoknak a számításoknál alkalmazott parciális kvadrupólus felhasadás értékei és az ön különböző sztereokémiai elrendeződésű koordinációs szféráira számított QS értékek

P.Q.S./mm/s		
{R} ^{tetr} = -1.37	{-O ⁻ } ^{tetr} = -0.37	{-OH} ^{tetr} = -0.25
{R} ^{tba} = -0.94	{-O ⁻ } ^{tba} = -0.21	{-OH} ^{tba} = -0.13
{R} ^{tbe} = -1.13	{-O ⁻ } ^{tbe} = -0.09	{-OH} ^{tbe} = +0.02
{R} ^{oct} = -1.03	{-O ⁻ } ^{oct} = -0.27	{-OH} ^{oct} = -0.19
{COO} ^{tba} = 0.075		
{COO} ^{tbe} = 0.25		
{NH} ^{tba} = 0.01		
{NH} ^{tbe} = 0.21		
{S} ^{tbe} = -0.60		
Q.S. (szám.)/mm/s		
Tetraéder T _d	R ₂ Sn(O ⁻) ₂	2.30
Trigonális-bipiramis	TBPY1	2.44
	TBPY2	2.36
	TBPY3	1.96
	TBPY4	2.13
	TBPY5	3.60
	TBPY6	2.90
	TBPY7	3.07
Oktaéderes	O _h 1	1.60
	O _h 2	1.36
	O _h 3	1.84
	O _h 4	3.20

Az {O⁻} a deprotonált, az {-OH} a protonált hidroxilcsoportokat jelenti. A *tetr*, *tba*, *tbe* és az *oct* rövidítés a tetraéderes, a trigonális-bipiramis az equatoriális, illetve az axiális pozícióban levő szubsztituenseket, valamint az oktaéderes szimmetriát jelöli.

az oktaéderes komplex mint a dibutilón(IV)²⁺ vegyületek körében. A dibenzilón(IV)²⁺ kation egyenlő mértékben képez oktaéderes és trigonális bipiramis komplexet.

- A PQS számítások segítségével megkülönböztettük egymástól a szerkezeti izomereket is. Megállapítottuk, hogy a legtöbb esetben az oktaéderes és a trigonális bipiramis szerkezetű komplexek *transz*-pozícióban tartalmazzák a két alkilcsoportot. A dibutilón(IV) származékok között az *ax-eq*, míg a dietilón(IV) komplexek körében az *ax-ax* elrendeződésű alkilcsoportokat tartalmazó komplexek szintén jelentős számban fordulnak elő. Úgy találtuk, hogy a D-glükóz és a D-galaktóz, valamint e hexózo-

4. táblázat

Néhány szilárd dietilón(IV)-, dibutilón(IV)- és dibenzilón(IV)-szénhidrátkomplex kísérleti QS és IS értékei (mm/s) és az ajánlott szerkezet

Dietilón(IV) komplexek

Ligandum	I.S. ₁	Q.S. ₁	Konfig.	I.S. ₂	Q.S. ₂	Konfig.
Mannit	1.37	2.19	TBPY4			
Raffinóz	1.37	2.25	TBPY2			
Laktobionsav	1.50	3.13	Oh4	1.68	3.86	TBPY5
Maltit	1.40	2.72	TBPY1	1.71	3.35	Oh4
*Galcisz	1.38	2.64	TBPY6			
*Glücisz	1.36	3.17	TBPY7			

Dibutilón(IV) komplexek

Mannit	1.06	2.23	Th			
Raffinóz	1.05	2.21	TBPY4			
Mellezitóz	1.07	2.08	TBPY4			
Lactobionsav	1.31	3.27	Oh4			
Maltit	1.20	2.38	TBPY2	1.30	3.48	TBPY5
D-fruktóz	1.10	2.69	TBPY1	1.47	3.26	Oh4
D-glükonsav- δ -lakton	1.30	3.14	Oh4	1.47	4.16	TBPY5
Dibrómdulcit	1.31	2.90	Oh4			
Arbutin	1.08	2.46	TBPY1	1.45	2.80	Oh4
Cellobióz	1.05	2.12	TBPY4	1.22	2.86	Oh4
Tiotejsav	1.43	3.25				
Tioecetsav	1.49	3.28				

Dibenzilón(IV) komplexek

Mannit	1.65	3.06	Oh4
Dulcit	1.30	2.60	TBPY1
Laktóz	1.34	2.67	TBPY1

*Galcisz és a *Glücisz a D-galaktóz és a D-glükóz L-ciszteinnel képzett adduktuma

kat tartalmazó di-, és triszacharidok dibutilón(IV) komplexeinek QS értékei megegyeznek egymással és a monoszacharid-komplex megfelelő értékével, jelezve a komplexekben az azonos koordinációs helyeket (valószínűleg a C2 és C3 hidroxil csoportok) és az azonos térbeli szerkezetet [22].

- Az {O,O} vagy {O,S} donoratomokat tartalmazó karboxilátó ligandumok (pl. tejsav-tiotejsav, borostyán-, merkaptó- és dimerkaptoborostyánkősav stb.) trigonális bipiramis szerkezetű, polinukleáris komplexeket képeznek a dibutilón(IV) kationnal (QS = 3.23-3.89 mms). Az FTIR, Raman és multinukleáris (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) NMR

spektroszkópiás vizsgálataink szerint a karboxilátsoport kétfogú ligandumként koordinálódik és axiális helyzetben hidat képez két organoón(IV) központi ion között. Az általunk vizsgált minden vegyületben a butilcsoportok és a kénatom equatoriális helyzetben vannak. A vegyületek ciklikus oligomer szerkezetűek [23].

- Megállapítottuk, hogy a flavoidok (pl. a rutin, a hesperidin, amelyek fenolos és alkoholos {O,O} donoratomokat tartalmaznak) képesek több organoón(IV)²⁺ kation koor-dinálására is. Ugyanez a megfigyelés vonatkozik az aglükonjaikra is, (pl. a quercetin és a morin). FTIR vizsgálataink szerint, először az aglükon fenolos hidroxil-csoportjai lépnek reakcióba. Ezt követi a szénhidrát rész alkoholos hidroxilcsoport-jainak a reagálása. Számos esetben a reakciót jelentős színváltozás is kíséri. A reakcióban résztvevő fenolos hidroxilcsoportok számának növekedésével a vegyületek színe egyre mélyül (sárga, vörösbarna, barna) [24]. A vegyületek egy része vízzoldható amely igen jelentős az antitumor aktivitás vizsgálata szempontjából.

- A nukleozidok ({N,O} donoratomok) és nukleotidok ({N,O,P-O} donoratomok) dibutilón(IV)-oxiddal képzett komplexeiben az organoón(IV) kation a ligandum D-ribóz részé-hez, vízkilépés közben koordinálódik. A képződött vegyületek polimer összetételűek amelyekben a központi atom trigonális bipiramis környezetben van. Ugyanakkor a nukleinsavak és a dibutilón(IV)-diklorid reakciója során az organo-ón(IV) kation a negatív töltésű foszfát-csoporthoz koordinálódik. Számos esetben mindkét funkciós csoportot reakcióba lehet vinni dibutilón(IV)-oxiddal és dibu-tilón(IV)-dikloriddal. Úgy tűnik, hogy a nukleinsavak bázis része nem vesz részt az organoón vegyületek koordinálásában. Előzetes FTIR, ¹H, ¹¹⁹Sn és ³¹P NMR méréseink szerint, valószínűleg a DNS molekula és az organoón(IV) kationok kölcsönhatása so-rán hasonló reakció játszódik le, azaz a foszfát-csoport vagy a D-ribóz koordinál [25]. Az így képződött vegyületek oktaéderes szerkezetűek. Ezek az eredmények igen jelen-tősek az organoón(IV) vegyületek antitumor aktivitásának megértése szempontjából.

- Néhány (összesen hat) dietilón(IV)-szénhidrát komplex EXAFS spektrumának több (öt) koordinációs szférára kiterjedő analízise teljes mértékben alátámasztotta a Mössbauer spektroszkópiás eredményeket. Az Sn-C és az Sn-O intramolekuláris kötéstávolságokat az első koordinációs szférában 213 illetve 206-210 pm között találtuk. Az intermolekuláris Sn-O kötéshosszak lényegesen nagyobbak (246-255 pm) az intramolekulárisnál. A nemkötő Sn...Sn és Sn...C távolságok 325-362, és 277-323 pm között változnak. Az Sn-O(inter) és az Sn...Sn távolságok ismeretében pedig kiszámítottuk az endociklusos Sn-O-Sn kötés-szögeket, amelyek 80-98° közzé esnek [26]. A nemvédett szénhidrátokkal képzett órganikus komplexek elsőként általunk meghatározott szerkezeti paraméterei igen jól egyeznek a védett szénhidrátok dibu-tilón(IV) komplexeinek röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott adataival.

3.5. Egyéb fémionok szénhidrátkomplexeinek egyensúlyi reakciói és szerkezete.

- Az L-cisztein és különböző aldózok reakciójával PHTAc ligandumokat állítottunk elő. E vegyületek mindegyike tartalmazza a thiazolidin-4-karbonsav részt, valamint a thiazolidin gyűrű kettes helyzetében különböző konformációjú polihidroxi-alkil láncot. Meghatároztuk a vegyületek pK értékeit [27]. Úgy találtuk, hogy a karboxilátcsoporthoz pK értéke ($pK = 1.5$) minden vegyületnél a kísérleti hibákon belül azonos. Az aminocsoport pK értéke azonban függ a thiazolidin gyűrűn levő polihidroxi-lánc C3 atomján levő hidroxil csoport konfigurációjától. Ha az említett szénatom R konfigurációjú, akkor hidrogénhíd-kötés kialakulására van lehetőség a hidroxilcsoport és az aminocsoport között, amelynek eredményeként az aminocsoport pK értéke jelentős mértékben lecsökken.

- A PHTAc ligandumok cink(II) [27], nikkel(II) és mangán(II) [28] komplexeinek log β_1 értékét pedig a C1 atomon levő hidroxilcsoport konfigurációja befolyásolja. A C1 szénatom R konfigurációja esetén a törzskomplexe stabilitása – kettős kelát-gyűrű kialakulása következtében – jelentősen (0.5 logaritmus egység) megnövekedik. Magasabb pH-kon hidroxó-vegyesligandumú, és a mangán(II)ionok esetében (ESR) μ -hidroxó hidas dimer komplexek keletkeznek.

- A D-galakturonsav és az L-cisztein reakciója során egy potenciálisan négyfogú (kettő karboxilát-, egy amino- és legalább egy alkoholos hidroxilcsoport) ligandum képződik. Fémkomplexeinek első stabilitási állandója követi az Irwing-Williams szabályt. Protonált-, hidroxó-vegyesligandumú, valamint a mangán(II)- és vanádil(IV)-komplexek esetén dimer részecskék jelenlétét (ESR) lehetett kimutatni. [29].

- Néhány PHTAc ligandum cink(II) (öt), nikkel(II) (nyolc), mangán(II) (öt) és ezüst(I) (három) 1:1 illetve 1:2 = M:L arányú komplexét állítottuk elő szilárd formában, metanolos közegből vagy vizes oldatból. Az IR spektrumok egyértelműen mutatják a karboxilát- és az aminocsoportok koordinációját. Az utóbbi részvételét a komplexképzésben a XANES spektrumok szintén megerősítették. Az EXAFS mérések eredményei szerint a nikkel(II)- és a mangán(II)komplexek koordinációs száma hat, a vegyületek torzult oktaéderes szerkezetűek. Az első koordinációs és a második és harmadik atomi szférában mért átlagos kötés-távolságok rendre a következők: Ni-O,N = 203, Mn-O,N = 216, Ni...C = 284, Mn...C = 305 és Ni...O,C,S = 390, Mn...O,C,S = 375 pm. A cink(II)komplexek négyes koordinációs számú, tetraéderes vagy síkplanáris vegyületek, amelyekben a kötéstávolságok: Zn-O,N = 205, Zn...C = 290 és a Zn...O,C,S = 386 pm nagyságúak [27]. Megjegyzem, hogy az EXAFS módszerrel egyedül igen nehéz, vagy majdnem lehetetlen különbséget tenni a tetraéderes vagy síkplanáris szerkezetű komplexek között. Az ezüst(I)komplexek kettes koordinációs számú, valószínűleg láncszerű vegyületek, amelyekben az ezüstion felváltva a

thiazolidin gyűrű nitrogén- és kénatomjához koordinálódik. Az első koordinációs szférában mért kötéstávolságok rendre a következők: Ag-N = 203 pm, Ag-S = 230 pm. A második atomi szférában a koordinációs szám kicsi (négy), a szénatomok átlagosan 294 pm-re helyezkednek el az ezüstiontól. Az utóbbi kötéshossz, valamint a kötés feltűnően nagy Debye-Waller féle faktora (19.0 pm) mutatja, hogy a thiazolidin gyűrű nem kelátként koordinálódik az ezüst(I)ionhoz [31].

- Hasonlóan a HyA réz(II)komplexéhez, a cink(II)-hialuronsav komplex XANES spektrumának analízise is kizárja az acetaminocsoport nitrogénatomjának koordinációját a cink(II)ionhoz. Az EXAFS mérések szerint a központi ion négyes koordinációs számú, az átlagos Zn-O távolság 202 pm. E komplexben a ligandum szintén ún. makrokelátként koordinálódik a központi ionhoz (Zn...C = 299 pm), amelyben a Zn-O-C kötésszög kisebb mint a Cu-O-C kötésszög a réz(II)-HyA komplexben és kisebb mint 180° [10].

- Az EXAFS mérések eredményei szerint az *N*-D-glükonilglicin kobalt(II)- és nikkell(II)komplexe hatos koordinációs számú oktaéderes, míg a vanadil(IV) komplex négyzetes piramis szerkezetű.

Az eredmények hasznosításának lehetőségei

- Munkánk alapvetően alap kutatás jellegű. Az eredmények remélhetőleg segítenek megérteni az átmenetifémionok és az élő szervezetben előforduló szénhidrátok és származékaik kölcsönhatását. Megfigyeléseink hozzájárultak a szénhidrát-komplexek tulajdonságait leíró általános szabályok kimondásához amelyeket kettő összefoglaló munkában publikáltunk [32-33]. Ilyen pl. az alkoholos hidroxilcsoport mint "horgonycsoport", az alkoholos hidroxilcsoport fémion indukálta deprotonálódásának további alátámasztása, az alkoholos hidroxilcsoport másodlagos, a komplexek stabilitását növelő szerepének kimutatása, a dimer-, vagy oligomerképződés feltételeinek feltárása, az ónorganikus komplexek körében az oligomerizáció mértékének meghatározása, koordinációs izomerek képződésének kimutatása, stb. Az átmenetifémek illetve a nemvédett szénhidrátok ónorganikus komplexeire pedig elsőként közöltünk szerkezeti (kötéstávolság, koordinációs szám) adatokat.

- A különböző oxidációs állapotú mangánkomplexek kis molekulatömegű modelljei lehetnek a fotoszisztéma II működésének.

- Ugyancsak a mangánkomplexek körében végzett vizsgálataink alapján analitikai módszer dolgozható ki a mangán lúgos közegű, polarográfiás meghatározására.

- Az átmenetifémek - különösen a vas(III), a kobalt(II), a réz(II) és a mangán(X) - szénhidrátkomplexei vízben jól oldódó, hosszú időn át stabilis vegyületek. A szénhidrátok nem testidegen anyagok, nem mérgezőek, így fémkomplexei különösen

alkalmasak az élő szervezetek (növények de akár melegvérű állatok) nyomelem-utánpótlására. Nagyszámú biológiai vizsgálatot (laboratóriumi, üvegházi, kisparcellás és nagyparcellás kísérletek) folytattunk a vegyületeink ilyen típusú hatásának feltárása. Az eredmények igen biztatóak.

- Az ónorganikus vegyületek biológiai aktivitása (antitumor aktivitás, antibakteriális tulajdonság stb.) jól dokumentált. A szénhidrátok, az előbbieken említettek miatt, potenciális hordozói lehetnek a biológiailag aktív organoó(IV) kationnak. A vegyületeink biológiai aktivitásának vizsgálata folyamatban van.

Köszönetnyilvánítás

A szerző kellemes kötelességének tesz eleget és itt is kifejezi köszönetét Burger Kálmán akadémikusnak, tanszékvezető egyetemi tanárnak aki a bioszervetlen kémiai kutatásaimat elindította, figyelemmel kísérte, segítette, és nem utolsó sorban azt, hogy "hagyott dolgozni".

Köszönöm Dr. Gajda Tamás egyetemi docensnek, hogy II. éves egyetemista kora óta (1983) igen hasznos tagja volt csoportunknak. Hasonló elismerés jár Gyurcsik Béla és Machula Gábor tudományos munkatársaknak, Buzás Norbert és Schrantz Krisztina Ph.D. ösztöndíjasoknak a munkájukért.

Hálás köszönetem mindazoknak: néhai Dr. Korecz László, Prof. Vértes Attila, Prof. Rockenbauer Antal, akik aktív közreműködése nélkül a nagyműszeres mérések (Mössbauer, ESR) soha nem történhetek volna meg.

A munkák jelentős része külföldi egyetemekkel való kooperációban készült. Szeretném megköszönni – és mivel biztosan nem értik meg magyar nyelven így japánul is: Domo Arigato Gozaimashita – Prof. Ohtaki Hitoshinak és Prof. Yamaguchi Toshionak, hogy laboratóriumukban sok-sok felejthetetlen, kemény napot tölthettem el.

Megköszönöm mindazon Tanszéki kollégák munkáját, akik valamilyen úton-módon (ICP mérések: Dr. Veres Sándor és Csikkelné, Dr. Szolnoki Anna adjunktusok, nyelvi lektorálás: Dr. Nemes Gáborné docens) segítették munkámat.

Köszönettel tartozom mindazoknak a diákkörös, vagy diplomamunkájukat készítő egyetemi hallgatónak, (a hallgatók jelentős részének a nevét megtalálhatjuk a publikációkon) akik az évek során kisebb-nagyobb aktivitással részt vettek a laboratórium munkájában.

Végül de nem utolsósorban szeretném megköszönni a velem dolgozó technikusoknak, laboránsoknak: Nagy Ferencné Székely Rozáliának, Tóth Zsuzsannának és Szűcsné Tóth Katalinnak áldozatos munkájukat. Velük sok és sokszor nehéz, de legtöbbször azért jóhangulatú évet töltöttem el.

Összefoglalás

A JATE Szervetlen és Analitikai Tanszékén 1985-96 között a szénhidrátok és származékaik fémkomplexei témakörben publikált eredményeket tekintettük át. Bemutatjuk az átmenetifémek (vas(III), réz(II), nikkel(II), cink(II), a különböző oxidációs állapotú mangán), valamint az ónorganikus komplexek egyensúlyi és szerkezeti viszonyait. Különös hangsúlyt fektettünk egy nemrégiben kifejlesztett röntgensugár abszorpciós módszerrel nyert eredmények diszkutálására.

Summary

A comprehensive survey is given on the contribution of Department of Inorganic and Analytical Chemistry A. József University in the period of 1985-96 to the metal complexes of carbohydrates and their derivatives. The results of equilibrium and structural studies of transition metal (iron(III), copper(II), nickel(II), zinc(II), and manganese in different oxidation states) and organotin(IV) complexes was shown. More detailed discussion was taken on the structural parameters (coordination number, bond distance) obtained by recently developed EXAFS method.

Irodalom

1. **L. Nagy, K. Burger, J. Kürti, M. A. Mostafa, L. Korecz, I. Kiricsi:** *Inorg. Chim. Acta*, *124*, 55 (1986).
2. **László Nagy, Tamás Gajda, Jenő Kürti, Krisztina Schrantz and Kálmán Burger:** *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (1996), Közlésre benyújtva
3. **J. Kürti, M. A. Mostafa, L. Korecz, L. Nagy, K. Burger:** *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, *118*, 437 (1987).
4. **L. Nagy, T. Yamaguchi, M. Nomura, H. Ohtaki:** *Inorg. Chim. Acta*, *159*, 201 (1989).
5. **B. Gyurcsik, T. Gajda, L. Nagy, K. Burger:** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2787 (1992).
6. **K. Burger, L. Nagy, B. Gyurcsik:** *J. Mol. Liquid.*, *65/66*, 213 (1995).
7. **L. Nagy, L. Zsikla, K. Burger, A. Rockenbauer, J. T. Kiss:** *J. Cryst. Spectr. Res.*, *19*, 911 (1989).
8. **T. Yamaguchi, L. Nagy, M. Nomura, H. Ohtaki:** *Photon Factory Activity Report*, *4*, 193 (1986).
9. **T. Yamaguchi, L. Nagy, M. Nomura, H. Ohtaki:** *Photon Factory Activity Report*, *7*, 82 (1989).
10. **László Nagy, Toshio Yamaguchi, Toshiyuki Mitsunaga, Pál Sipos, Masaharu Nomura, Hisanobu Wakita, Malgorzata Jezowska-Bojczuk and Henryk Kozlowski:** *J. Inorg. Biochem.*, (1996), Közlésre benyújtva
11. **L. Nagy, I. Horváth, K. Burger:** *Inorg. Chim. Acta*, *107*, 179 (1985).
12. **L. Nagy, T. Gajda, T. Páll, K. Burger:** *Acta Chim. Hung.*, *125*, 403 (1988).
13. **L. Nagy, T. Gajda, K. Burger, T. Páll:** *Inorg. Chim. Acta*, *123*, 35 (1986).
14. **K. Schrantz, G. Machula, L. Nagy, K. Hegetschweiler:** *Helv. Chim. Acta*, (1996), Közlésre benyújtva

15. **Gábor Machula, Imre Labádl, László Nagy:** Inorg. Chim. Acta (1996), Közlésre benyújtva
16. **L. Nagy, S. Yamashita, T. Yamaguchi, H. Wakita, M. Nomura:** Photon Factory Activity Report, 8, 141 (1990).
17. **N. Buzás, B. Gyurcsik, L. Nagy, X.-x. Zhang, L. Korecz, K. Burger:** Inorg. Chim. Acta, 218, 65 (1994).
18. **B. Gyurcsik, N. Buzás, T. Gajda, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes and K. Burger:** Z. Naturforsch., 50b, 515 (1995).
19. **L. Nagy, L. Korecz, I. Kiricsi, L. Zsikla, K. Burger:** Struct. Chem., 2, 231 (1991).
20. **Kálmán Burger, László Nagy, Norbert Buzás, Attila Vértes and Hartmut Mehner:** J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2499 (1993).
21. **N. Buzás, M. A. Pujar, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes and H. Mehner:** J. Radioanal. Nucl. Chem. Article, 189, 237 (1995).
22. **A. Vértes, K. Süvegh, E. Kuzmann, K. Burger, L. Nagy, K. Schrantz, N. Buzás:** J. Radioanal. Nucl. Chem. Article, (1996), Nyomdában
23. **K. Schrantz, L. Nagy, K. Burger, E. Kuzmann, A. Vértes, W. Nerdal, E. Sletten:** J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1996), Közlésre benyújtva
24. **L. Nagy, A. A. Christy, N. Buzás, E. Sletten, H. Mehner:** Előkészületben (1996).
25. **L. Nagy, A. A. Christy, K. Schrantz, A. Vértes, E. Kuzmann:** Előkészületben (1996).
26. **L. Nagy, B. Gyurcsik, K. Burger, S. Yamashita, T. Yamaguchi, H. Wakita, M. Nomura:** Inorg. Chim. Acta, 230, 105 (1995).
27. **T. Gajda, L. Nagy, K. Burger:** J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3155 (1990).
28. **T. Gajda, N. Buzás, L. Nagy, K. Burger:** Polyhedron, 11, 2237(1992).
29. **T. Gajda, L. Nagy, N. Rozlosnik, L. Korecz, K. Burger:** J. Chem. Soc. Dalton Trans., 475 (1992).
30. **L. Nagy, S. Yamashita, T. Yamaguchi, H. Wakita, M. Nomura:** Photon Factory Activity Report, 7, 41 (1989).
31. **L. Nagy, S. Yamashita, T. Yamaguchi, H. Wakita, M. Nomura:** Photon Factory Activity Report, 8, 193 (1990).
32. **K. Burger, L. Nagy:** Metal complexes of carbohydrate and sugar-type ligands Chapter VI. pp. 236-283 in Biocoordination chemistry: coordination equilibrium in biologically active systems. Ed. K. Burger, Ellis Horwood Limited, London, 1990.
33. **L. Nagy:** Metal complexes of carbohydrates and their derivatives: coordination equilibrium and structure. " Trends in Inorganic Chemistry" (1996), Közlésre benyújtva

VII. ANYAGSZERKEZETKUTATÁSI KONFERENCIA

Budapest, 1995. június 2.

ELTE TTK Kémiai Tanszékcsoport, Bp. XI. Pázmány sétány 2.

Bevezető

Az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottsága 1995. június 2.-án hetedszer rendezte meg az „Anyagszerkezetkutatási konferenciát”, amelyre ezúttal az ELTE TTK látványosi épületében került sor. Az elhangzott 33 előadás átfogta a Munkabizottság érdeklődési körébe tartozó valamennyi fontosabb kutatási területet. A legtöbb (8) előadás kvantumkémiai problémákkal foglalkozott, 5 NMR-tárgyú, 4 röntgendiffrakciós vizsgálatokat bemutató, 3-3 gázelektrondiffrakciós, lézer-, Mössbauer-, ill. tömegspektroszkópiai kutatásokról elhangzott előadás mellett az ESR-, IR-, FT-Raman- és mikrohullámú spektroszkópia témájú referátum adott számot a hazai szerkezetkutatás legújabb eredményeiről.

A szinte kivétel nélkül színvonalas, érdekes előadások között akadémiai székfoglaló előadás, ill. akadémiai doktori értekezések egyes téziseit bemutató összegzés, hazailag kuriózumnak számító, unikális mérés technikák alkalmazásáról szóló ismertetés is szerepelt, korábban bonyolultságuk miatt megközelíthetetlen szerkezetkutatási feladatok sikeres megoldásáról, régóta használt mérési módszerek újszerű alkalmazásáról egyaránt hallhattak az egy napra sűrített, fárasztó rendezvény résztvevői. A konferencia sikerének bizonyítéka, hogy a hallgatóság az esti órákba nyúló program ellenére végig kitartott és lankadatlan érdeklődéssel követte az előadásokat.

A magas színvonal és a változatos tematika mellett örömdetes tény volt az új arcok, tehetséges fiatalok feltünése az előadók sorában, a vidéki egyetemek legkiválóbb szakembereinek nagyobb arányú részvétele és az előadások tükrözte javuló kutatási feltételek létrejötte, mind a hazai műszerezettség lényeges korszerűsödése, mind a nemzetközi együttműködések bővülése terén.

A jelen kiadványban csak az előadások kisebb része szerepel, mivel a bemutatott, új tudományos eredményeket idegen nyelven többnyire már közzétettek. Ezért a konferencia programját is beiktatjuk ebbe az összeállításba, hogy az olvasó teljes képet kaphasson a tematikáról.

Összegezve örömmel állapíthatom meg, hogy ez a hazai rendezvény a tudományos összefüggéseken való részvétel és a tudományos információcsere immár korlátlan szabadságának korszakában sem veszített vonzerejéből és további fennmaradása biztosítottnak és kívánatosnak látszik.

Sohár Pál

a munkabizottság elnöke

Részletes program

8.15 Megnyitó

- 8.30 *Szilágyi László, Hans Matter, Forgó Péter, Branimir Klaić*: Egy glikopeptid szerkezetvizsgálata vizes oldatban NMR és molekulamodellezés segítségével
- 8.45 *Batta Gyula, Kövér Katalin, Jaquelin Gervay*: Mielőtt a trehalóz vizes oldata megfagy – egy NMR molekuláris dinamikai vizsgálat
- 9.00 *Szalontai Gábor*: Fémidridek T_1 , T_2 relaxációs időállandóinak felhasználási lehetőségei hidrido komplexek és klaszterek szerkezetvizsgálatában
- 9.15 *Pallagi István, Toró András, Farkas Ödön*: Egy reverzibilis átrendeződés mechanizmusának megállapítása $^1\text{HNMR}$ módszerrel
- 9.30 *Rohonczy János, F. Ermak, F. Haeberlen, G. Close, M. Schulz*: Dietil[5,6-diklór-1,3-benzodioxol-(2)]foszfonát ^{31}P árnyékolási tenzorának meghatározása egykristály NMR vizsgálatokkal
- 9.45 *Rockenbauer Antal, Korecz László*: Számítógépes szimulációs eljárások alkalmazása ESR spektroszkópiai szerkezetkutatásban
- 10.00 *Nemes László*: Lézer-indukált fluoreszcencia spektroszkópiai vizsgálatok a CH molekula B elektronállapotán
- 10.15 *Sztraka Lajos, Csonka Gábor*: A metil-amin „flexibilis” ab initio geometriája és az alapállapotú rotációs együtthatók közötti kapcsolat
- 10.30 *Jalovszky György, Egyed Orsolya*: FT-Raman spektrumok intenzitás korrekciója
- 10.45 *Kubinyi Miklós, Grofcsik András*: Fotoindukált töltéshordozók vizsgálata szilíciumfilmekben pikoszekundumos lézerekkel

11.00-11.30 Szünet

- 11.30 *Fehér Miklós, Andreas Rohrbacher, John P. Mailer*: Kisülések diódalézerek kinetikus spektroszkópiája
- 11.45 *Vékey Károly, Czira Gábor, Lovász Csaba, Pócsfalvi Gabriella, Lipták Miklós, Huszty Péter*: Enantiomerek MS vizsgálata
- 12.00 *Szilágyi Zoltán, Vékey Károly*: Kinetikus energiakibocsátás eloszlásának meghatározása és sztereokémiai alkalmazása
- 12.15 *Erősné Takácsy Tünde, Hegedűsné Vajda Judit, Ritz Imola, Kovács Katalin*: GC-MS, LC-MS kapcsolt tömegspektrometriás technikák alkalmazása a gyógyszerkutatásban
- 12.30 *Rozsondai Béla, Boriszenko Konsztantyin, Kolonits Mária, Hargittai István*: A nitrogén-dioxid szerkezete különböző hőmérsékleten elektrondiffrakciós kísérletekből

- 12.45 *Schultz György, Hargittai István:* A dimetil-karbamidsav-klorid $[(CH_3)_2NOCI]$ molekula szerkezete, geometriai változások egyszerű amidokban
- 13.00 *Boriszenko Konsztantyin, Hargittai István:* Orto-szubsztitúció geometriai következményei nitrofenolokban
- 13.15-14.30 Ebédszünet**
- 14.30 *Fogarasi Géza:* A „természetes belső koordináták” használata geometriai optimalizációkban és rezgési számításokban
- 14.45 *Surján Péter, Németh Károly, Udvardi László:* Fullerének gerjesztett állapotai
- 15.00 *Pongor Gábor, Újszászy Kálmán, Kolos Zsuzsa, Knausz Dezső:* Az N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililészter konformációi és elméleti molekulaserkezete
- 15.15 *Pusztai László:* A fordított (reverse) Monte-Carlo számítógépes szimuláció alkalmazása rendezetlen szerkezetek vizsgálatában
- 15.30 *Szalay Péter:* Elektrongerjesztett állapotok számítása a legmodernebb ab initio kvantumkémiai módszerekkel
- 15.45 *Kádas Krisztina, Kugler Sándor, Náray-Szabó Gábor:*
A Si(111) felület elektronsztatikája
- 16.00 *Csonka Gábor István, Nguyen Nam Anh, Kolossváry István:* A kémiai kötések és reakcióképesség térbeli szemléltetése és osztályozása az elektronsűrűség analízise alapján
- 16.15 *Lukovits István:* A Wiener szám és a belőle származtatható gráfinvariánsok
- 16.30-16.45 Szünet**
- 16.45 *Gál Miklós, Gál-Sólyom Kamilla, Abrán Árvácska:* Monodiszperz lantán-kuprátok képződése és szerkezetvizsgálata
- 17.00 *Klencsár Zoltán, Kuzmann Ernő, Halász István:* $Tl_2(Ca, Eu)Ba_2(Cu, Fe)_2O_8$ MHS kerámia szerkezeti vizsgálata Mössbauer spektroszkópiával
- 17.15 *Varga Imre, Kuzmann Ernő, Vértes Attila:* $^{12}Cr^{4+}NiFe$ ötvözetekben lejátszódó fázisátalakulások vizsgálata Mössbauer spektroszkópia segítségével
- 17.30 *Domján Attila:* Víz- és vizes oldatok szerkezetvizsgálata pozitron annihilációs spektroszkópiával
- 17.45 *Fuxreiter Mónika, Böcskei Zsolt, Keserű György, Nógrádi Mihály:* Makrociklikus oligomerek konformációs viselkedésének tanulmányozása
- 18.00 *Böcskei Zsolt, Náray-Szabó Gábor, Fuxreiter Mónika, Szabó Erika, Asbóth Bence:* Fehérjekrisztallográfia az ELTE-n
- 18.15 *Simon Kálmán, Böcskei Zsolt, Szabó Anna, Varga Márton:* Gyógyszer-molekulák oxidatív bomlástermékeinek röntgendiffrakciós vizsgálata
- 18.30 *Kálmán Alajos:* Szerves vegyületek izostrukturalitása, feltételek és korlátok

A KÉMIAI KÖTÉSEK ÉS REAKCIÓKÉPESSÉG TÉRBELI SZEMLÉLTETÉSE ÉS OSZTÁLYOZÁSA AZ ELEKTRON- SŰRŰSÉG ANALÍZISE ALAPJÁN*

CSONKA GÁBOR ISTVÁN, NGUYEN NAM ANH

Budapesti Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémia Tanszék, H-1521, Budapest

KOLOSSVÁRY ISTVÁN

Budapesti Műszaki Egyetem, Kémiai Informatika Tanszék, H-1521, Budapest

Bevezetés

Dirac híres jóslata, mely szerint a kémia matematikai leírásához szükséges fizikai törvények már mind ismertek, csak éppen túlságosan bonyolult egyenletekhez vezetnek [1], nem igazolódott be az elméleti kémia legutóbbi, több mint fél évszázados fejlődése során. Egyrészt a számítástechnika és vele párhuzamosan a numerikus algoritmusok hihetetlen mértékű fejlődése folytán a túlságosan bonyolultnak tűnő egyenletek megoldása igenis lehetővé vált a kémiai problémák igen széles körében. Másrészt viszont a kémiát nem elsősorban ezek a számítások vitték előre! A vegyészek számára továbbra is a jól bevált, klasszikus kémiai fogalmakra - mint amilyen pl. a vegyérték - épülő modellek bizonyultak a leggyümölcsözőbbnek. Úgy tűnik jó bizony, ha a vegyészek nem felejtik el a saját nyelvüket, és nem próbálnak meg minden áron fizikussá válni. A legutóbbi évtizedekben éppen a klasszikus, többnyire kvalitatív kémiai modellek kvantitatív újragondolása figyelhető meg, és ez a folyamat vezetett számos mélyreható, új elméleti kémiai eredményhez.

A kémiai reakciókéesség magyarázatára használt modellek három fő csoportba oszthatók. Elsőként a már klasszikusnak számító molekulapálya modelleket említhetjük meg [2]. A második modell az elektrosztatikus potenciál térképeken alapul [3]. A harmadik modell az elektronsűrűség Bader által javasolt analízisén alapszik [4,5]. Ez utóbbi módszer gyökerei nagyon régiek, hiszen a Lewis által javasolt elektronpár elmélet tekinthető az előzményének. A Lewis elmélet szigorú megalapozására viszonylag sokáig kellett várni, mert a kvantumkémiai modell alkotás más irányba fejlődött.

A Schrödinger által bevezetett hullámegyenlet megoldásakor egy közvetlen fizikai jelentés nélküli Ψ hullámfüggvényt kapunk eredményül, amelyből a kémiai szempontból hasznos információt nehezen lehet kifejtteni. Az egyik kifejtési lehetőség szerint a

* The paper is dedicated to professor Richard F. W. Bader on the occasion of his 65th birthday.

hullámfüggvényt molekulapályákból képzett determináns alakban írjuk fel és a molekulapályákat pedig az atompályák lineáris kombinációjaként állítjuk elő. Ez a módszer lehetővé teszi, hogy a molekulák tulajdonságait az őket felépítő atomok tulajdonságai alapján tárgyaljuk, úgy hogy meghatározzuk az egyes atompályák részvételét a Ψ -t alkotó molekulapályák felépítésében.

A modern számítógépek és a programozási technika fejlődése lehetővé tette ezeknek az ún. ab iníció módszereknek és leegyszerűsített, félempirikus változataiknak kémiai szempontból is érdekes problémákra történő alkalmazását. Például sikerrel alkalmazták a vegyértékhéjak kémiai kötésben játszott szerepének tisztázására [6], a σ és π kötések megkülönböztetésére [7]. Molekulapálya diagrammok segítségével sikerrel jósolható meg egyszerű molekulák térszerkezete [8]. Az elektron populációs analízis sikerrel alkalmazható a kémiai kötések osztályozására. A molekulapálya-szimmetria analízis megmutatta a legfelső betöltött (HOMO) és a legalsó üres pályák (LUMO) elemzésének hasznosságát kémiai reakciók megjósolásakor [9]. A molekulapályák négyzetének a térre történő integrálása az adott molekulapálya ún. elektroneloszlását, elektronsűrűségét adja. Valamennyi molekulapálya elektronsűrűséget összeadva megkapható a molekula teljes elektronsűrűsége. Ez utóbbi mérhető, fizikai jelentéssel rendelkező mennyiség, míg az egyes molekulapályák tetszés szerint transzformálhatók anélkül, hogy a teljes elektronsűrűség változna (a tagok változnak, de összegük ugyanaz marad). A molekulapálya módszer korlátozott alkalmazhatósága az alapján látható be, hogy egy-egy molekulapálya csak szerencsés esetben tükrözheti a teljes elektroneloszlás alapján levonható következtetéseket.

Az elektrosztatikus potenciáltérképeket is több esetben sikerrel használták nukleofil (az atommagokhoz kapcsolódó, azokat kedvelő) vagy elektrofil (az elektronban gazdag helyeket kedvelő) reagensek támadási helyének megállapítására. Tekintetbe kell venni azonban azt, hogy ezek a térképek nem mutathatják meg általános érvényűen a nukleofil vagy elektrofil támadás helyét, mert a teljes potenciálnak csak a klasszikus részét adják meg. A teljes kvantumpotenciált valójában a kinetikus energia sűrűséget is tartalmazó lokális viriál tétel írja le helyesen. A lokális viriál tétel alakja atomi egységekben egy adott $\mathbf{r}(x,y,z)$ pontban felírva az alábbi:

$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \quad (1)$$

ahol $G(\mathbf{r})$ a kinetikus energia sűrűség, $V(\mathbf{r})$ a potenciális energia sűrűség és $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ az elektronsűrűségre ható Laplace-operátor értéke az adott pontban (Laplace-érték). A potenciális energia sűrűség a Pauli által bevezetett kvantumfeszültség tenzor főátló elemeinek összege [10]. A Laplace-érték pedig a térbeli második derivált mátrix

(Hessian) főátló elemeinek összege. Az elektronsűrűség Laplace-értéke a képlet alapján közvetlen kapcsolatban van a lokális kinetikus és potenciális energiával. Azokban a térrészekben, ahol a negatív potenciális energia domináns, a Laplace-érték negatív, és itt az elektronfelhő sűrűsödik. Ahol a pozitív kinetikus energia domináns, a Laplace-érték pozitív, és itt az elektronfelhő ritkul. Ebből látható, hogy az elektronsűrűség Laplace-érték kémiai szempontból is érdekes információforrás. Így eljutottunk a bevezetőben említett harmadik módszerhez, amely az elektronsűrűség analízisének, a Laplace-érték vizsgálatán alapszik.

A Laplace-érték alkalmazhatósága

A Lewis által bevezetett elektronpár modell, valamint az ahhoz kapcsolódó geometriai és reakció modellek szigorú fizikai alagra helyezhetők az elektroneloszlás Laplace-értékeinek felhasználásával. A Laplace-érték feltárja az atomok héjszerkezetét, ugyanis sugárirányban haladva az elméleti héjszerkezetnek megfelelő számú, többnyire gömbszimmetrikus elektronsűrűsödéseket ritkuló térrészek választanak el. A szabad atomok esetében a legkülső héj elektroneloszlása gömbszimmetrikus, egyenletes. A kémia kötés kialakulása során a vegyértékhéj egyenletes elektroneloszlása torzul, elektronsűrűsödések és ritkulások, valamint nyeregpontok alakulnak ki a gömbhéjon belül. A maximumok száma, helye és mérete megfeleltethető a Lewis féle modell alapján várható elektronpároknak. Itt meg kell említeni a Lewis modell továbbfejlesztésének tekinthető vegyértékelektronpár-taszítási modell (VSEPR) [11-13], amely zárt héjú molekulák egyensúlyi molekulageometriáját jósolja meg egyszerű szabályok alapján sikerrel. Ez a modell megkülönbözteti a kötő és nem kötő elektronpárokat, és a központi atom körül egy gömbfelületen helyezi el azokat úgy, hogy a köztük fellépő taszítás miatt a lehető legtávolabbra kerüljenek. Ebben a modellben az elektronpároknak határozott térbeli helyet és véges kiterjedést tulajdonítanak [14]. A Laplace-értékek analízise alapján más szempontból közelíthetjük meg ezt a kérdést: az elektrongáz sűrűsödési pontjai könnyen azonosíthatók és mennyiségileg jellemezhetők.

A Lewis modell alkalmas kémiai reakcióképesség modellezésére is. Erre egy általánosított sav-bázis reakció modellt használhatunk. Az elektronsűrűsödési térrészek mellett szükségszerűen elektronritkulási térrészek találhatók. Ez annak a következménye, hogy ha a Laplace-értéket az egész térre integráljuk, nullát kapunk:

$$\int \nabla^2 \rho(r) dr = 0 \quad (2)$$

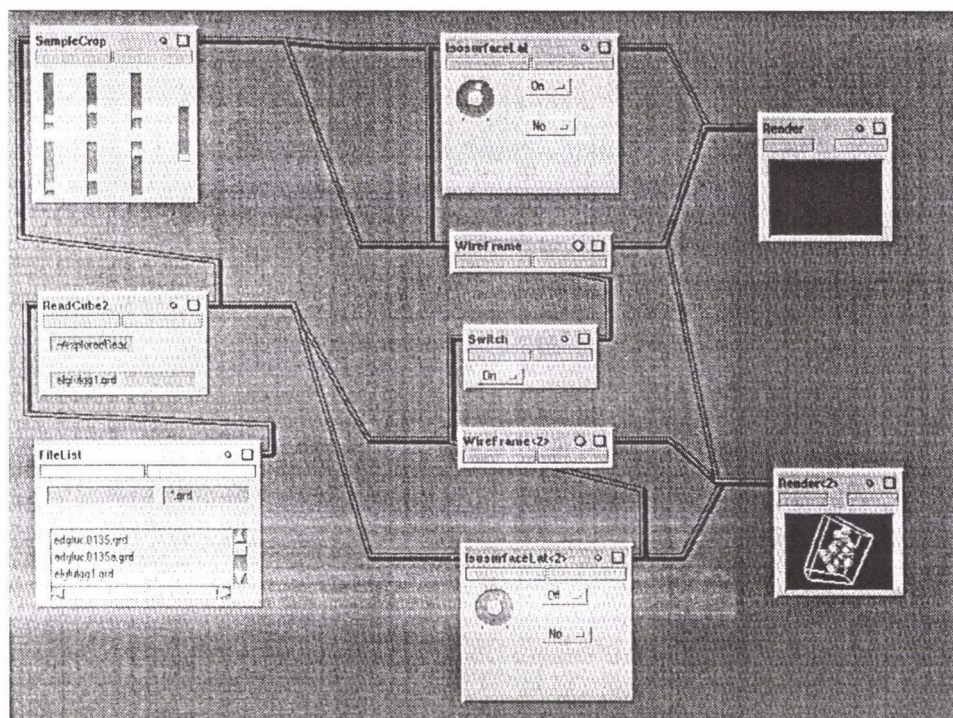
A lokális elektronsűrűsödés Lewis bázisnak vagy nukleofil központnak, a lokális ritkulások pedig a Lewis savnak, vagy elektrofil központnak felel meg. Ebben a felfogásban a kémiai reakció egy olyan folyamatot jelent, mint amikor egy kulcs beil-

leszkezik a zárba, az egyik atom (a bázis) lokális elektronsűrűsödési pontjai kitöltik a másik atom (a sav) elektronritkulási terét. A lokális viriál tétel alapján ez úgy fogalmazható át, hogy egy elektrofil ágens nukleofil ágenssel történő reakciója a bázikus atomon található potenciális energia többlettel rendelkező térrész reakciója a savas atomon található kinetikus energia többlettel rendelkező térrésszel. Az ezt kísérő elektronátrendeződés olyan, hogy az egyik térrészben bekövetkező változásokat egy más térrészben bekövetkező ellenkező irányú változások egyenlítik ki.

Ha ismerjük az elektronsűrűsödések és -ritkulások helyét, akkor meg tudjuk határozni, hogy milyen irányból és melyik atomon várható nukleofil vagy elektrofil támadás.

A Laplace-értékek térbeli megjelenítése

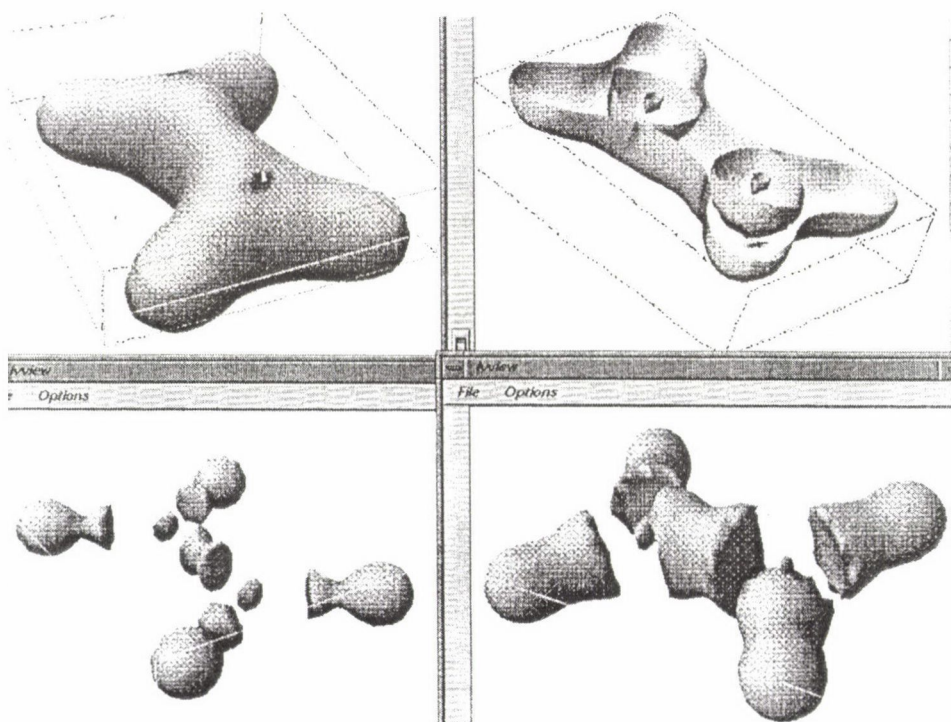
Az egyetlen probléma az, hogy nem könnyű a Laplace-érték jól kiértékelhető megjelenítése. Az irodalomban eddig a síkmetszetekre vetített szintvonalas, vagy domborzati ábrázolást alkalmazták. Ezek elsősorban hengerszimmetrikus molekulák esetén használhatók jól, mert csak itt biztosítható, hogy egyetlen síkban az összes lényeges



1. ábra. A megjelenítéshez használt program térképe az Explorer programnyelvben megírva

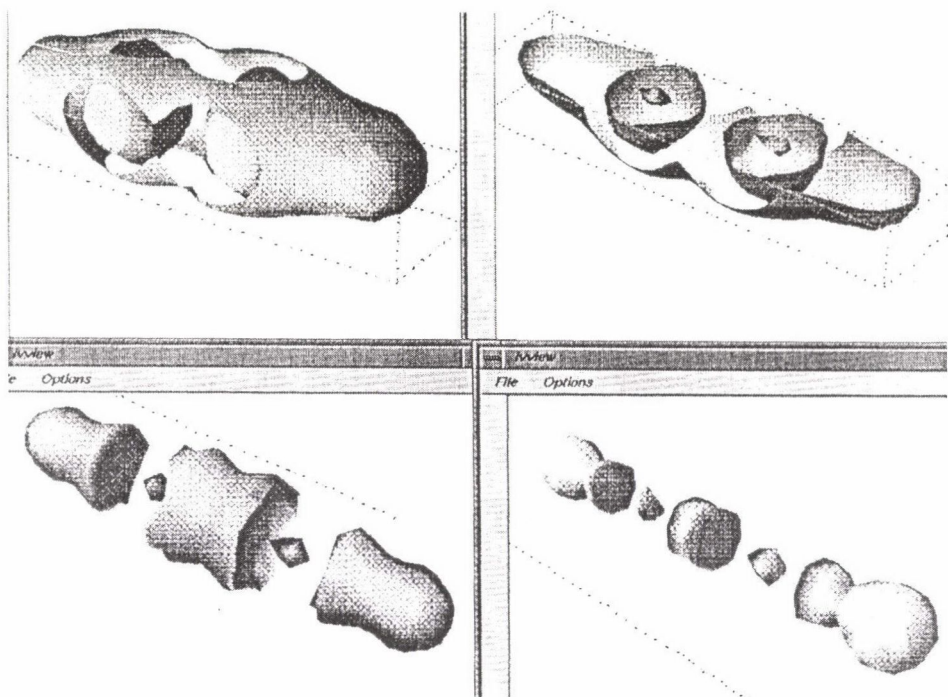
adat megjeleníthető legyen. A valódi háromdimenziós képhez meg kell forgatni a síkmetszetet. Ez a módszer azonban már egy háromatomos, négy elektronpárt tartalmazó rendszeren sem alkalmazható, mert az már nem tekinthető át jól egyetlen síkkal (a vízmolekula is ilyen), nem beszélve a jóval bonyolultabb térbeli alakú molekulákról. Ezért elhatároztuk hogy kifejlesztünk egy új megjelenítő eszközt, amely képes szintfelületekkel három dimenzióban megjeleníteni az elektronsűrűség Laplace-értékeit.

A megjelenítéshez a G92/DFT programmal [15] kiszámítottuk a tanulmányozni kívánt molekulák hullámfüggvényét. Az így kapott hullámfüggvény négyzetének integrálásával egy a molekulára fektetett rácsban meghatároztuk az elektronsűrűséget, majd az elektronsűrűség analitikus deriválásával meghatároztuk a gradiensét és a Laplace-értékét a rácspontokban. Ehhez az AIMPAC program általunk módosított változatát



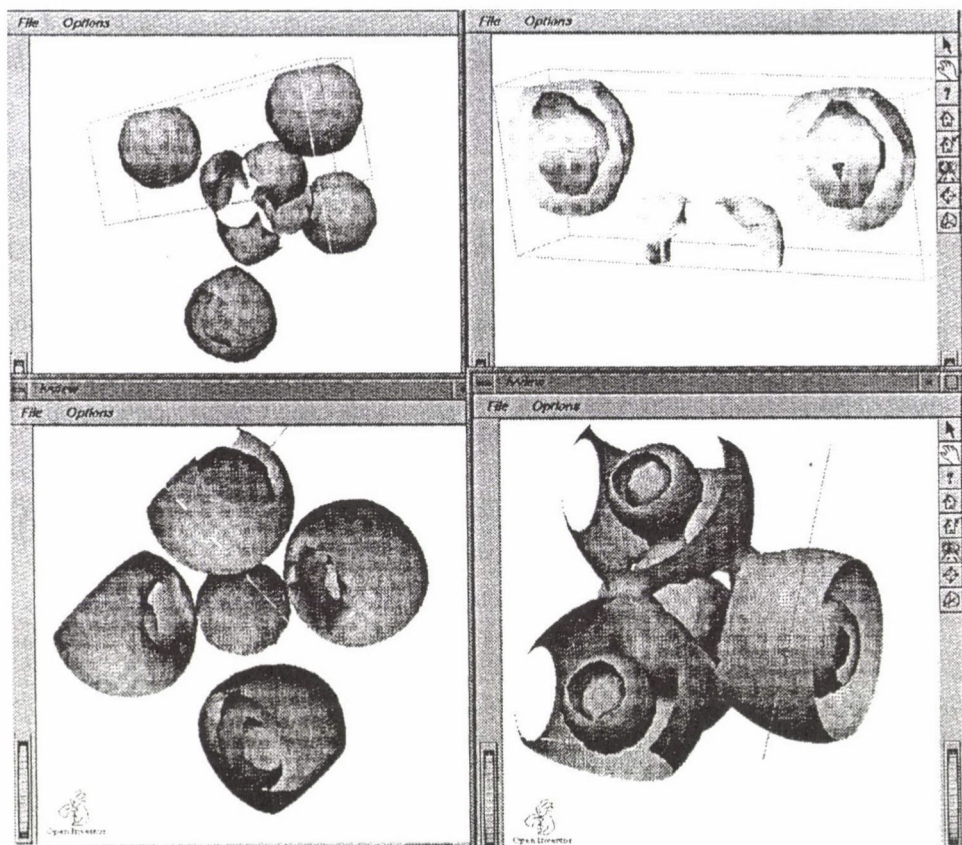
2. ábra. Az etilén Laplace-érték felületeinek négy nézete. Balról jobbra haladva először a nulla értékhez tartozó burkoló felületet mutatjuk, majd mellette látható a felület metszete.

Alattuk a -0.6 és -0.3 atomi egységhez tartozó szintfelületek láthatók. Az ábrán jól látható, hogy a molekula síkjára merőleges irányban hogyan nő meg az elektronsűrűség (A p-kötés elektronsűrűségi megjelenése). A zárt burkolófelületen belül nagy az elektron potenciális energiája, ez a kémiai kötés. Jól látható, hogy a szén elektronjai 3 irányban koncentrálnak, így mindkét szénatom 3 kötést hoz létre



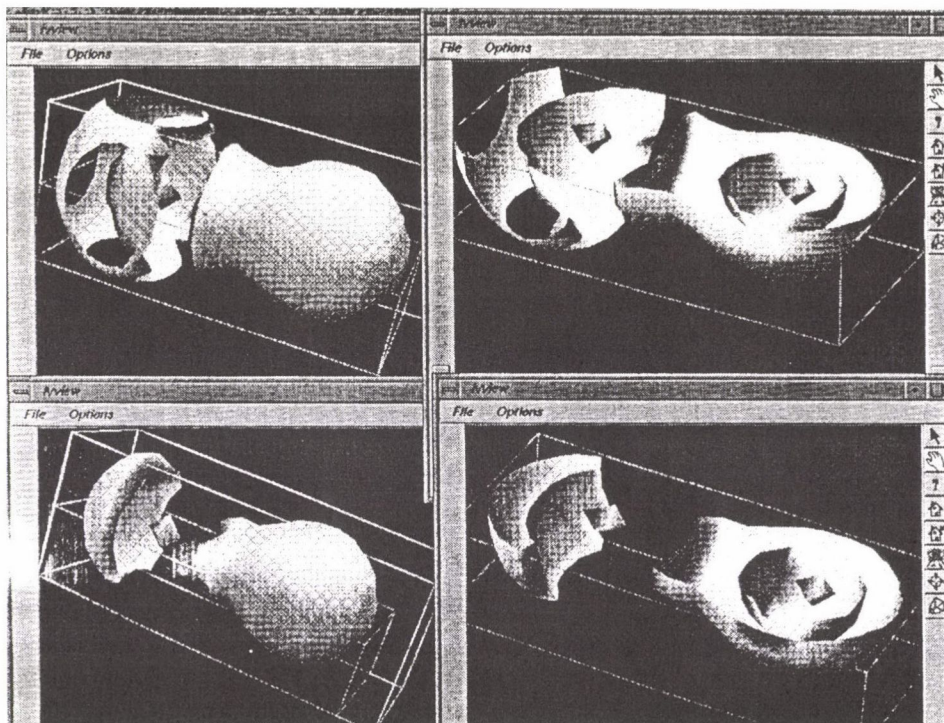
3. ábra. Az acetilén Laplace-érték felületeinek négy nézete. Balról jobbra haladva először a nulla értékhez tartozó burkoló felületet mutatjuk, majd mellette látható a felület metszete. Alattuk a -0.3 és -0.6 atomi egységhez tartozó szintfelületek láthatók. Az ábrán látható, hogy a szén elektronjai két irányban koncentrálnak. A kialakult hármaskötés hengerszimmetrikus és nagy kiterjedésű

használtuk [16]. Az így kiszámított háromdimenziós mátrixokat a Silicon Graphics Explorer programba olvastuk be egy grafikus illesztőprogram segítségével, és elkészítettük a megjelenítő program térképét (1. ábra). A számításokat Silicon Graphics számítógépen végeztük. A program alkalmas arra, hogy az ábrázolt térrészből egy téglatestet kivágva megmutasson egy bonyolult, esetleg takarásban levő héjszerkezetet. Erre elsősorban a Laplace-értékek megjelenítésénél van szükség. Az elmondottak illusztrálására bemutatunk négy ábrát. A 2. ábrán az etilén molekula ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) Laplace-értékeinek háromdimenziós szintfelületeit mutatjuk be. A 3. ábrán az acetilén (HCCH), a 4. ábrán a szén-tetrafluorid (CF_4), az 5. ábrán a szén-monoxid (CO) látható. Más molekulák elektronszerkezetét is megjelenítettük már (pl. víz, alkoholok, cukrok, szilícium vegyületek, lítium vegyületei, bór vegyületei), az eredményeket folyamatosan publikálni fogjuk. A háromdimenziós virtuális valóság meta-nyelven [Virtual Reality



4. ábra. A szén-tetrafluorid Laplace-érték felületeinek négy nézete. Balról jobbra haladva először a nulla értékhez tartozó burkoló felületet mutatjuk, majd mellette látható a felület metszete két fluor atomot felmetszve. Látható, hogy a központi szénatom vegyérték héjának elektronjai a négy fluor irányában koncentrálnak (tetraéderez kötés). Alattuk a 0.6 és 0.3 atomi egységhez tartozó szintfelületek láthatók. Ezek a burkolófelületek jól mutatják az elektron ritkítások helyét. Pl. láthatóak a szén vegyértékheján képződött lyukak.

Meta Language (VRML)] tárolt ábráinkat egy számítógépes konferencia-cikkünkben közzétettük (ld. a <http://www.ch.bme.hu/inc/ECCC2/paper5/lapl.html> konferenciaanyagot). Az ismertetett módszer egy olyan új betekintést nyújt a molekulák szerkezetébe, amely várhatóan nagy népszerűséget fog élvezni a vegyészek körében.



5. ábra. A szén-monoxid Laplace-érték felületeinek négy nézete. A felső két ábra a nulla értékhez tartozó burkoló felületet és annak metszetét mutatja. Alatta a -0.3 atomi egységhez tartozó felület és metszete látható. A jobb oldalon lévő oxigén magához vonzza az elektronokat és a szénen csak egy kis sapka marad, ami viszont reaktívvá teszi a szénmonoxidot, ezért olyan mérgező

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük az OTKA által nyújtott támogatást (14247 és 16328).

Összefoglalás

Ab iníció HF, MP2 és különböző GGA-DFT módszerek segítségével kiszámítottuk kis molekulák elektronsűrűségét. Megmutattuk, hogyan járulhat hozzá az elektronsűrűség Laplace-értékének térbeli analízise a kémiai kötés jobb megértéséhez. A molekulák reakcióképes pontjait (elektrofil vagy nukleofil támadási pontok) is meg lehet találni ilyen módon. Az ekvipotenciális felületek térbeli ábrázolása sokkal izgalmasabb betekintést nyújt a kémiai kötés természetébe, mint a hagyományos, lényegében két dimenziós ábrázolások. Az ábrákat a Tanszékünkön készített Explorer (TM) térkép segítségével készítettük az elektronsűrűségek felhasználásával.

Summary

The electron density of a series of small molecules are calculated at HF, MP2 and various GGA-DFT levels of theory. It has been shown how the 3D analysis of the Laplacian of the electron density contributes to the better understanding of the chemical bond. The reactive sites of the molecules (e.g. for nucleophile or electrophile attacks) may also be pointed out. The 3D visualization of the equipotential surfaces may provide a more exiting insight into the nature of the chemical bonds than the conventional, essentially 2D representations. The figures were prepared from calculated electron densities by an Explorer(TM) map constructed in our laboratory.

Irodalomjegyzék

1. "The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble." **P. A. M. Dirac**, Proc. Roy. Soc. (London), 123 714. (1929)
2. **J. A. Pople, D.L. Beveridge**, Approximate molecular orbital theory. McGraw Hill, New York, 1970.
3. **A.D. Buckingham, P. W. Fowler**, Can. J. Chem. 63 2018. (1985)
4. **R. F.W. Bader**, Chem. Rev. 91 993. (1991)
5. **R. F.W. Bader**, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; University of Oxford Press: Oxford, 1990.
6. **R. Hoffmann**, J. Chem. Phys. 39 1397. (1963)
7. **L. Salem**, The molecular orbital theory of conjugated systems. WA Benjamin, New York 1966.
8. **B.M. Gilmarc**, Molecular structure and bonding - the qualitative molecular orbital approach Academic, New York, 1979.
9. **R.B. Woodward, R. Hoffmann**, Angew. Chem. 81 797. (1969)
10. **W. Paull**, General principles of quantum mechanics. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1980.
11. **N. V. Sidgwick, H. E. Powell**, Proc. Roy. Soc. 197 153. (1940)
12. **R. J. Gillespie**, Molecular geometry. Van Nostrand Reinhold. London 1972.
13. **R. J. Gillespie, I. Hargittai**, The VSEPR model of molecular geometry. Allyn and Bacon. Boston 1991.
14. **M. A. Robb, W. J. Haines, I. G. Csizmadia**, J. Am. Chem. Soc., 95 42. (1973)
15. **M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople**, Gaussian 92/DFT, Revision G, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
16. **R. W. F. Bader's laboratory**, AIMPAC, McMaster University, Hamilton. ON L8S 4M1, Canada

A WIENER SZÁM ÉS A BELŐLE SZÁRMAZTATHATÓ GRÁFINVARIÁNSOK

LUKOVITS ISTVÁN

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf.: 17.

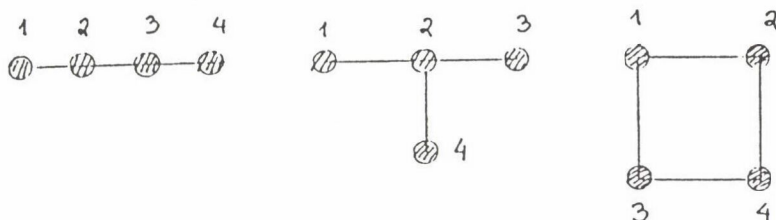
Bevezetés

Egy molekulára vonatkozó Wiener index (W) gráfinvariáns, amely a molekula szerkezeti képletéből meghatározható. A gráfinvariáns fogalmát a legegyszerűbben az alábbi módon magyarázhatjuk meg: a molekula szerkezeti képlete lényegében gráf, amelyben az atomoknak a gráf pontjai, az atomok közötti kémiai kötéseknek pedig a gráf élei felelnek meg. A gráf pontjait körökkel, az éleiket vonalakkal jelölik (1. ábra). i és j pontok akkor szomszédosak, ha i -t és j -t él köti össze. Gráfinvariáns olyan szám, amelynek értéke nem függ a gráf pontjainak számozásától. W gráfinvariáns, amelyet a leggyakrabban az alábbi képlettel [1] számítják ki:

$$W = \sum_{i,j} D_{ij} \quad (1)$$

ahol D_{ij} az i és j pontok közötti topológiai távolság (azaz i és j közötti kötések száma, ha a **legrövidebb** úton haladunk) és az összegzést az összes i és j párra el kell végezni. Az (1) egyenlet olyan gráfra vonatkozik, amelyben a hidrogén atomok nem szerepelnek. Az ilyen gráf neve vázgráf. A fenti az ún. Hosoya képlettel W mind gyűrűt nem tartalmazó, mind gyűrűt tartalmazó molekulákra kiszámítható. Példaként tekintsük a n -bután (1. ábra) molekulát, amelyben a szénatomokat rendre megszámoztuk. A távolságok ekkor az alábbiak: $D_{12} = 1$, $D_{13} = 2$, $D_{14} = 3$, $D_{23} = 1$, $D_{24} = 2$, $D_{34} = 1$, és $W = 1 + 2 + 3 + 1 + 2 + 1 = 10$.

W -t 1947-ben Wiener fedezte fel [2, 3], aki felismerte, hogy alkánok több fizikai tulajdonsága (forráspont, megoszlási hányados, stb.) szoros korrelációt mutat W -vel. Bár a kémiai szakirodalomban több mint száz gráfinvariánst tartanak nyilván, W a leggyakrabban alkalmazott és egyben a legtöbbet vizsgált topológiai indexek közé tartozik. A Wiener indexre vonatkozó összefoglaló cikkek közül megemlíjük Gutman és Nikolic közleményeit [4, 5].



1. ábra. A bután, izobután és ciklobután vázgráfja

A jelen közlemény célja, hogy W -re, valamint a belőle származtatható hiper Wiener index (R), illetve a körüljárási index (w) kiszámítására vonatkozó, néhány újabb eredményt ismertessen.

Az élfelbontási tétel

W kiszámítására Wiener [2, 3] az (1) egyenletben megadott módszertől merőben különböző eljárást javasolt eredetileg. Az eljárást a n -bután példájánál maradván, az alábbiakban adhatjuk meg: tekintsük a n -bután vázgráfját (1. ábra), és távolítsuk el az 1-es és a 2-es pontok közötti élt, ekkor két, nem összefüggő gráfot kapunk. Az első algráf egy pontot, a második három pontot tartalmaz. Szorozzuk össze a két algráfban található pontok számát egymással ($1 \times 3 = 3$). Ismételjük meg az eljárást a másik két élre is, a részeredmények: $2 \times 2 = 4$ és $3 \times 1 = 3$. Adjuk össze a szorzatokat, eredményül W -t kapjuk: $3 + 4 + 3 = 10$.

A fenti eljárásban W -t kötészárulékok összegeként kaptuk meg:

$$W = \sum W_e \quad (2)$$

ahol W_e az e -edik kötés járuléka, és az összegzést az összes kötésre (élre) el kell végezni. Könnyen belátható, hogy a fenti eljárás csak aciklusos (azaz gyűrűt nem tartalmazó) molekulákra alkalmazható. Ugyanakkor a (2) egyenlet módot ad arra is, hogy W definícióját heteroatomos rendszerre is kiterjesszük, hiszen lehetőség van arra, hogy W_e kötészárulékokat fajtánként gyűjtsük, azaz

$$W = \sum W_e + \sum W_{e'} \quad (3)$$

ahol e' , e -től különböző minőségű kötetst jelöl és az egyes összegzéseket azonos fajtájú kötésekre kell elvégezni.

Tekintsük példaként az 1,3-butadiént (vagy glikolt), amelyben, amint azt a n -bután példáján láttuk, $W = 10$. Ebből a kettős (a glikolnál C-O) kötések járuléka: $2 \times 1 \times 3 = 6$, az egyes (a glikolnál a C-C) kötés járuléka: $2 \times 2 = 4$.

Kimutattuk [6], hogy W ciklusos molekulák esetében is felbontható kötészárulékok összegére az alábbi képlet szerint:

$$W_e = \sum K_{ij}^{(e)} / K_{ij} \quad (4)$$

ahol K_{ij} az i és j atomok közötti összes legrövidebb útvonal száma, $K^{(e)}_{ij}$ pedig az összes olyan legrövidebb út i és j között, amely az e kötést is tartalmazza, és az összegzést az összes i és j atompárra el kell végezni. A (4) egyenletben megfogalmazott ú.n. **élfelbontási tétel** érvényességét később más szerzők is bizonyították [7, 8].

A $K^{(e)}_{ij}$ és K_{ij} számok meghatározása bonyolult feladat, de erre is sikerült algoritmust kidolgozni [9]. Az általunk javasolt algoritmus helyett, Juvan és Mohar lényegesen hatékonyabb eljárást dolgozott ki [10].

Az élfelbontási tétel segítségével korrelációt sikerült kimutatni telítetlen szénhidrogének megoszlási hányadosa és a molekulák Wiener indexeinek összetevői között [6, 11, 12].

Képletek W kiszámításához

A Wiener index kiszámítása ma a leggyakrabban az (1) egyenlet alapján történik. W azonban kiszámítható az élfelbontási képlettel is (l. 4. egyenletet), a Laplace mátrix sajátértékeinek összegéből [13], valamint analitikus képletek segítségével. A láncmolekulákra (ilyen pl. a n -bután) vonatkozó képletet már Wiener megtalálta [2].

$$W = (k^3 - k)/6 \quad (5)$$

ahol k jelöli a láncban található szénatomok számát. Így pl. n -butánra (1. ábra) $k = 4$ és $W = (64 - 4)/6 = 10$. 1970-től kezdődően egyre több gráftípusra, így gyűrűkre, oldalláncot tartalmazó gyűrűkre, polimerekre, stb. vezettek le képleteket [14, 15].

Megmutattuk, hogy W a gráfot alkotó füzérek hosszának legfőljebb harmadrendű polinomja, ahol a "füzér" olyan láncot jelöl, amely végponttal, vagy elágazási ponttal kezdődik és végponttal vagy elágazási ponttal végződik, a füzér "hossza" a füzérben lévő atomok számát jelenti [16]. Például tekintsük az izobután molekula vázát, amely 4 pontból áll és amelyben egy harmadrendű (azaz három szomszédal rendelkező) atom és három végpont található (1. ábra). A gráf három füzérből áll, ezek mindegyike 2-2 pontot tartalmaz. A központi atomot tehát mindhárom füzér tartalmazza.

Jelölje egy aciklusos, legfeljebb egy harmadrendű elágazási pontot tartalmazó gráf füzereit rendre k , m és n , ahol k , m és n egyben a füzerekben meglévő pontok számát is jelöli. W -t ekkor az alábbi képlettel számíthatjuk ki [16]:

$$W = (k^3 + m^3 + n^3 + 3k^2m + 3k^2n + 3km^2 + 3m^2n + 3kn^2 + 3mn^2 - 6k^2 - 6m^2 - 6n^2 - 6km - 6kn - 6mn + 5k + 5m + 5n)/6 \quad (6)$$

Izobután (1. ábra) esetében $k = m = n = 2$, és a helyettesítések elvégzése után $W = (8 + 8 + 8 + 8 + 24 + 24 + 24 + 24 + 24 - 24 - 24 - 24 - 24 - 24 - 24 + 10 + 10 + 10)/6 = 9$.

A (6) egyenlethez hasonló egyenleteket vettünk le az összes kettő és három füzért tartalmazó gráfra [16]. Bár a fenti képlet, az (1) egyenlettel összehasonlítva bonyolultnak tűnhet, mégis használatuk előnyösebb akkor, amikor nagyszámú gráfra kell W-t kiszámítanunk, és ehhez W automatikus generálása szükséges.

A hiper Wiener index

A hiper Wiener index (R) alkalmazását Randić [17] javasolta és Randić és munkatársai vizsgálták először R tulajdonságait [18]. R kiszámítását az alábbi példa segítségével magyarázhatjuk meg a legegyszerűbben: tekintsük a n-bután vázgráfját (1. ábra), R-t W-hez hasonlóan számíthatjuk ki, ha most i és j pontok között akkor is kiszámítjuk a járulékot, ha i és j nem szomszédosak. n-bután (1. ábra) esetében ekkor az alábbi járulékok fordulhatnak elő (az atompárok zárójelben szerepelnek): (1,2) = 3, (1,3) = 2, (1,4) = 1, (2,3) = 4, (2,4) = 2, (3,4) = 3. A járulékok összege adja R-t, n-bután esetében R = 15.

A fenti definíció ismét csak aciklusos gráfokra alkalmazható. Sikerült a fenti algoritmussal egyenértékű képletet levezetni [19] amely R-t a távolságmátrix elemeinek függvényében állítja elő:

$$R = S (D_{ij}^2 + D_{ji})/2, \quad (7)$$

és az összegzést az összes pontpárra el kell végezni. A (7) képlettel R gyűrűt tartalmazó gráfra is kiszámítható.

R-re is levezethetők képletek, amelyek R-t a füzerek hosszának függvényében megadják [20, 21]. Láncmolekulák esetében, ha a láncban levő pontok számát k jelöli:

$$R = (k^4 + 2k^3 - k^2 - 2k)/24. \quad (8)$$

Példa: n-bután (1. ábra), k = 4, a helyettesítést elvégezve $R = (256 + 128 - 16 - 8)/24 = 15$.

Gyűrűkre pedig [19, 22]:

$$R = (k^4 + 3k^3 - k^2 - 3k)/48 \quad (k \text{ páratlan}) \quad (9)$$

és

$$R = (k^4 + 3k^3 + 2k^2)/48 \quad (k \text{ páros}) \quad (10)$$

Példa: ciklobután (1. ábra), k = 4, a helyettesítés elvégzése után $R = (256 + 192 + 32)/48 = 10$.

Általában is igazolható, hogy R a füzerek hosszának legfőljebb negyedrendű polinomja [20]. Két maximálisan negyedrendű elágazási pontot tartalmazó gráfban legfőljebb hét füzér fordulhat elő: i, j, k, m, n, x és w (2. ábra). R-t ekkor az alábbi képlettel számíthatjuk ki [21].

$$\begin{aligned} R = & [i^4 + j^4 + k^4 + m^4 + n^4 + x^4 + w^4 + 4(i^3j + ij^3 + i^3k + ik^3 + j^3k + jk^3 + m^3n + mn^3 + m^3x + \\ & + mx^3 + n^3x + nx^3 + i^3m + im^3 + i^3n + in^3 + i^3x + ix^3 + j^3m + jm^3 + j^3n + jn^3 + j^3x + jx^3 + \\ & + k^3m + km^3 + k^3n + kn^3 + k^3x + kx^3 + i^3w + iw^3 + j^3w + jw^3 + k^3w + kw^3 + m^3w + mw^3 + \\ & + n^3w + nw^3 + x^3w + xw^3) + 12(i^2wm + j^2wm + k^2wm + i^2wn + j^2wn + k^2wn + i^2wx + \\ & + j^2wx + k^2wx + iwm^2 + jwm^2 + kwm^2 + iwn^2 + jwn^2 + kwn^2 + iwx^2 + jwx^2 + kwx^2 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + iw^2m + jw^2m + kw^2m + iw^2n + jw^2n + kw^2n + iw^2x + jw^2x + kw^2x) + 6(i^2j^2 + i^2k^2 + j^2k^2 + \\
& + m^2n^2 + m^2x^2 + n^2x^2 + i^2m^2 + i^2n^2 + i^2x^2 + j^2m^2 + j^2n^2 + j^2x^2 + k^2m^2 + k^2n^2 + k^2x^2 + i^2w^2 + \\
& + j^2w^2 + k^2w^2 + m^2w^2 + n^2w^2 + x^2w^2) - 22(i^3 + j^3 + k^3 + m^3 + n^3 + x^3 + w^3) - 6(i^2j + ij^2 + \\
& + i^2k + ik^2 + j^2k + jk^2 + m^2n + mn^2 + m^2x + mx^2 + n^2x + nx^2) - 42(i^2w + j^2w + k^2w + m^2w + \\
& + n^2w + x^2w + iw^2 + jw^2 + kw^2 + mw^2 + nw^2 + xw^2) - 18(i^2m + im^2 + j^2m + jm^2 + k^2m + \\
& + km^2 + i^2n + in^2 + j^2n + jn^2 + k^2n + kn^2 + i^2x + ix^2 + j^2x + jx^2 + k^2x + kx^2) - 36(iwm + \\
& + iwn + iwx + jwm + jwn + jwx + kwm + kwn + kwx) + 35(i^2 + j^2 + k^2 + m^2 + n^2 + x^2) + \\
& + 107w^2 - 2(ij + ik + jk + mn + mx + nx) + 22(im + jm + km + in + jn + kn + ix + jx + kx) + \\
& + 70(iw + jw + kw + mw + nw + xw) - 14(i + j + k + m + n + x) - 86w/24
\end{aligned}
\tag{11}$$

A fenti képlet is könnyen programozható, ezért alkalmas nagyszámú R automatikus generálására.

A körüljárási index

A körüljárási indexet (w) 1995-ben javasolta Amic és Trinajstić [23]. w az alábbi képlettel számítható ki:

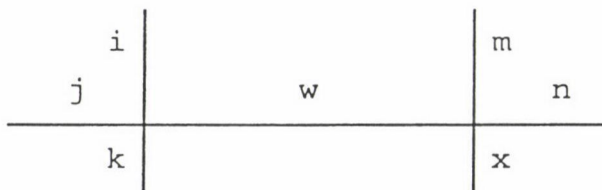
$$w = S D_{ij} \tag{12}$$

ahol D_{ij} az i és j pontok között létező **leghosszabb** útvonal hosszát jelöli, az összegzést az összes atompárra el kell végezni. Amint az (1) és (12) egyenletek való összevetéséből látható w és W között szoros analógia van. $W = w$ aciklusos gráfok esetében, de gyűrűt is tartalmazó gráfokban $w \neq W$, az egyenlőség $k = 2$ esetben érvényes.

A körüljárási index a Wiener számmal kombinálva várhatóan alkalmas lesz a kémiai szerkezet kompaktságának leírására és így remélhető, hogy gyűrűs és aciklusos molekulák sorában a vegyületek fizikai-kémiai tulajdonságai és szerkezete között a korábbiaknál magasabb korrelációs együtthatót találjunk [24].

Tetszőleges gráfra vonatkozó körüljárási index kiszámítására jelenleg nem ismeretes sem képlet sem algoritmus. Gyűrűkre az alábbi képlet érvényes [24]:

$$w = (3k^3 - 4k^2 + k)/8 \quad (k \text{ páratlan}) \tag{13}$$



2. ábra. Hét füzért és két negyedrendű elágazási pontot tartalmazó gráf szemantikus ábrázolása

és

$$w = (3k^3 - 4k^2)/8 \quad (k \text{ páros}) \quad (14)$$

Példa: ciklobután (1. ábra), $k = 4$, a helyettesítések elvégzése után $w = (192 - 64)/8 = 16$.

A fentiekben felsorolt, Wiener típusú gráfinvariánsok azonban korántsem merítették ki W -hez hasonló invariánsok sorát. Nemrég nagyszámú, újabb, a Wiener indexhez hasonló invariánst javasoltak, amelyek kémiai alkalmazása azonban még nem kezdődhetett meg [25].

Összefoglalás

A dolgozatban áttekintettük a Wiener index és néhány belőle származtatható gráfinvariáns kiszámításával kapcsolatos eredményt.

Summary

Several problems related to the computation of the Wiener index and its variants have been discussed.

Irodalom

1. Hosoya, H.: Bull. Chem. Soc. Japan, *44*, 2332 (1971).
2. Wiener, H.: J. Am. Chem. Soc., *69*, 17 (1947).
3. Wiener, H.: J. Am. Chem. Soc., *69*, 2636 (1947).
4. Gutman, I., Yeh, Y. N., Lee, S. L., Luo, Y. L.: Indian J. Chem., *32A*, 651 (1993).
5. Nikolic, S., Trinajstić, N., Mihalić, Z.: Croat. Chem. Acta, *68*, 105 (1995).
6. Lukovits, I.: Quant. Struct.-Act. Relat., *9*, 227 (1990).
7. Lukovits, I., Gutman, I.: MATCH, *31*, 133 (1994).
8. Planski, T., Ćerovnik, J.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *34*, 395 (1994).
9. Lukovits, I.: Croat. Chem. Acta *68*, 99 (1995).
10. Juvan, M., Mohar, B.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *35*, 217 (1995).
11. Lukovits, I.: Reports Mol. Theor., *1*, 127 (1990).
12. Lukovits, I.: Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biol. Symp., *9*, 217 (1992).
13. Trinajstić, N., Babić, D., Nikolic, S., Plavšić, D., Amić, D., Mihalić, Z.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *34*, 368 (1994).
14. Bonchev, D., Mekenyan, O., Trinajstić, N.: Int. J. Quantum Chem., *17*, 845 (1980).
15. Juvan, M., Mohar, B., Graovac, A., Klavcar, Ćerovnik, J.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *35*, 834 (1995).
16. Lukovits, I.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *31*, 503 (1991).
17. Randić, M.: Chem. Phys. Lett., *211*, 478 (1993).
18. Randić, M., Guo, X., Oxley, T., Krishnapriyan, H. J.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *33*, 709 (1993).
19. Klein, D. J., Lukovits, I., Gutman, I.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *35*, 50 (1995).
20. Lukovits, I.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *34*, 1079 (1994).
21. Lukovits, I.: Comput. Chem., *19*, 27 (1995).
22. Lukovits, I., Linert, W.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., *34*, 899 (1994).
23. Amić, D., Trinajstić, N.: Croat. Chem. Acta, *68*, 53 (1995).
24. Lukovits, I.: Croat. Chem. Acta, (közlésre béküldve).
25. Diudea, M. V.: J. Chem. Inf. Comput. Sci., (béküldve).

AZ N,N-DIMETIL-KARBAMIDSAV TRIMETILSZILIL-ÉSZTER KONFORMÁCIÓI ÉS ELMÉLETI MOLEKULASZERKEZETE

PONGOR GÁBOR¹, KOLOS ZSUZSANNA², ÚJSZÁSZY KÁLMÁN³,
KNAUSZ DEZSŐ²

(¹Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémiai Tanszék, Budapest;

²Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest;

³EGIS Gyógyszergyár, Önálló Szerkezetkutató Osztály, Budapest)

A szerves vegyületek szililezésének jelentőségét többek között az szolgáltatja, hogy ezáltal lehetővé válik eredetileg kevésbé illékony vegyületek gőzfázisban történő (tömegspektrometriai és/vagy gázkromatográfiás) vizsgálata, szililezett származékaik alakjában. Ismeretes, hogy az N-szubsztituált karbamidsav trimetilszilil-észterei hatásos szililezőszereknek bizonyultak mobilis hidrogént tartalmazó szerves vegyületek (pl. alkoholok, fenolok, karbonsavak és aromás aminok) esetében [1]. Közülük is az általunk előállított N,N-dimetil-karbamidsav trimetilszilil-észter (a továbbiakban: DMKTMS) kiemelkedően hatásos szililezőszernek mutatkozott [1-3]. Nagyfokú reaktivitásának, nagy illékonyságának és relatív egyszerűségének köszönhetően pl. a Fluka vegyszergyár szililezőszerként forgalmazza.

Annak érdekében, hogy pontosabban megismerhessük ill. megérthessük a DMKTMS-rel szililezett szerves származékok szerkezeti és konformációs kérdéseit, célszerű először magát a DMKTMS-t vizsgálat alá vetni. Ezért célként jelöltük meg említett vegyület molekulaszervezetének elméleti vizsgálatát. Legjobb tudomásunk szerint ugyanis a szakirodalom ezidáig adós a vegyület bármilyen fázisú szerkezetének kísérleti meghatározásával. Néhány évvel ezelőtt a DMKTMS gőzfázisú elektrondiffrakciós vizsgálata a fellépő hőbomlás jelensége miatt sikertelenül zárult [4].

Rohonczy és társai az N,N-diizopropil-karbamidsav trimetilszilil-észter (a továbbiakban: DiPKTMS) molekula konformációit és molekulaszervezetét tanulmányozták ¹H-NMR és röntgendiffrakciós módszerekkel [5]. Megállapították, hogy a vegyület olyan tükörszimmetrikus konformációban kristályosodik, amely intramolekuláris kölcsönhatások (H-híd és Si...O donor-akceptor kölcsönhatás) révén stabilizálódik. Ezen az alapon elképzelhető, hogy a DMKTMS is részlegesen hipervalens szilíciumatommal

rendelkezik, bár az is felvethető, hogy a DiPKTMS-ben talált Si...O donor-akcep-tor kölcsönhatás esetleg kristályillesszkedési hatásoknak tulajdonítható. Remélhetőleg a DMKTMS-re vonatkozó elméleti számítások erre a kérdésre is választ adnak.

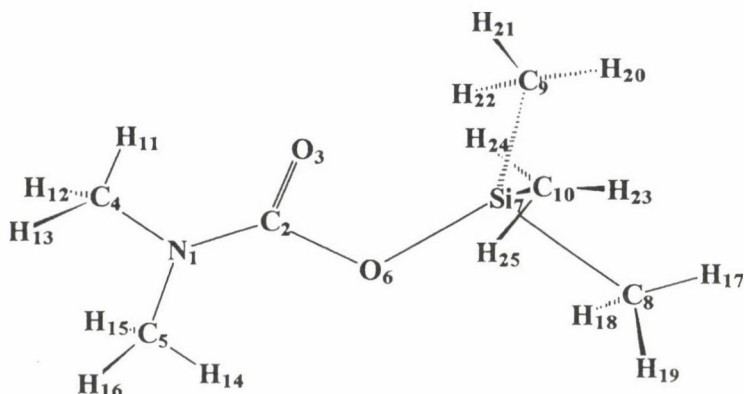
Számítási módszerek

Ab initio Hartree-Fock (a továbbiakban: H-F) szintű számításokat végeztünk Pulay erő (gradiens)-módszerével [6]; a szén-, oxigén-, nitrogén- és hidrogén atomokra a 4-21G(*) bázist [7], a szilícium-atomra a 3-3-21G(*) bázist [8] használtuk. Ezt a bázis-összeállítást (mely a szén- és hidrogén-atomokon kívül minden atomhoz egy-egy sorozat d-orbitált rendel) geometria-optimalizálásoknál Fogarasi és társai ajánlották az első három periódus atomjaira. A számításokban 10^{-10} hartree ($1 \text{ hartree} \approx 4,359814 \text{ aJ}$) integrál-küszöböt [9] alkalmaztunk. Számításainkat Pulay TX90 (régebbi nevén: TEXAS) programrendszerével végeztük, RHF és UHF formalizmusban [9], egy IBM RISC/6000 Model 560 számítógépen. A geometria-optimalizálásokat a GDIIS algoritmusnak [10] megfelelően, az ún. természetes belső koordináták [7] terében végeztük; ezek teljes és nem-redundáns készletét az INTC programmal [7] generáltuk, mely utóbbit a TX90 programrendszer [9] tartalmazza. Említett optimalizálások során a konvergencia kritériumaként 10^{-6} aJ becsült energiaváltozást alkalmaztunk [9]. Egyetlen geometriai lépés ("single-point") számításigénye mintegy 1400 s volt; a geometria-optimalizálás a különböző konformációkban általában 8 lépést vett igénybe.

A kvadratikus erőállandókat a gradiensek numerikus deriválásával számítottuk [6]. A rezgési frekvenciákat - harmonikus közelítésben - a SCALE3 programmal [11] határoztuk meg. A G ún. inverz kinetikus energia mátrix (ld. pl. [12]) kiszámításakor a következő relatív atomtömegeket alkalmaztuk: Si = 28,086; O = 15,999; N = 14,007; C = 12,011 és H = 1,008.

Eredmények

Kiindulópontként a $C_4C_5N_1-C_2(O_3)-O_6-Si_7-C_8$ váz planaritása szolgált (ld. 1. ábra). Egyszerű, Dreiding-modellen [13] végzett vizsgálatok alapján (mely tulajdonképpen a merev-gömbi közelítés "gyakorlati" alkalmazása) az összes lehetséges C_s szimmetriájú konformációból eleve kizártuk azokat, amelyekben az O_6-Si_7 kötés cisz pozíciójű volt az N_1-C_2 kötéshez képest. Így az $N_1-C_2-O_6-Si_7$ váz transz helyzetét rögzítettük. Feltevésünket a számítások később igazolták (ld. alább).



1. ábra. Az N,N-dimetil-karbamidsav trimetilszilil-észter (DMKTMS) *eeBb* konformációja

Annak érdekében, hogy a számbajövő 16 db. C_s szimmetriájú konformációt megkülönböztethessük, egy egyszerű négy-karakteres konformációs kódot vezettünk be. Ennek szabályai a következők: (1) Bármely, a konformációs kódban szereplő karakter csak "e" vagy "b" betű lehet; ezek rendre az "eclipsed" és "bisecting" helyzeteket rövidítik [14]. Hidrogénatomok relatív helyzetének megadásakor kis betűket, nehéz atomok esetében nagy betűket alkalmazunk. (2) A kód első karaktere a karbonil-oxigénhez közelebbi CH_3N csoport H-atomjainak relatív helyzetére vonatkozik (H_{11} , H_{12} és H_{13} , ld. 1. ábra), az N_1-C_2 kötéshez képest. (3) A második karakter hasonló az előbbihez, de a karbonil-oxigéntől távolabbi CH_3N csoportra vonatkozóan (H_{14} , H_{15} és H_{16} , ld. 1. ábra). (4) A konformációs kód harmadik karaktere a szilícium-atomon elhelyezkedő szénatomok (C_8 , C_9 és C_{10} , ld. 1. ábra) relatív helyzetét definiálja a C_2-O_6 kötésre vonatkoztatva. (5) A negyedik karakter azon CH_3Si csoport H-atomjainak relatív helyzetét adja meg az O_6-Si_7 kötéshez képest, amelynek szénatomja a tükörsíkban fekszik (H_{17} , H_{18} és H_{19} , ld. 1. ábra). Például szolgáljon az *eeBb* konformer, amely az 1. ábrán van feltüntetve. A bevezetett konformációs kód nem csak a DMKTMS, hanem rokonvegyületeik konformációinak jelölésére is alkalmas: a DiPKTMS konformációját kristályos fázisban Rohonczy és társai e kódolás szerint *eBBb*-nek találták [5].

A DMKTMS különböző C_s szimmetriájú konformereinek geometriáját "teljesen" optimalizáltuk H-F szinten. Néhány konformer H-F teljes energiáit mutatja az 1. táblázat. Mint látható, a két számított *E* konformer energiája mintegy 4,4 kcal/mol-lal (1 kcal/mol = 4,184 kJ) magasabb a megfelelő *B* konformerekénél. Ezért a többi hat *E* konformer energiáját ki sem számítottuk, és az *eeBb* konformert fogadtuk el minimális energiájú (C_s szimmetriájú) konformernek.

Annak érdekében, hogy eldönthessük, létezik-e mélyebb energiájú (tükrörszimmetria nélküli) konformerje a molekulának, meghatároztuk a DMKTMS A" irreducibilis reprezentációjú kvadratikus erőállandóit a teljesen optimalizált *eeBb* konformációban, a fentebb említett természetes belső koordinátarendszerben [7]. Ezután meghatároztuk az A" reprezentációjú harmonikus rezgési frekvenciákat, melyek között egyetlen képzetes frekvencia is szerepelt. Ez a tény kétségtől nyeregpontra utal a H-F energiafelületen; az említett képzetes frekvencia kis abszolút értéke ($69,4\text{ cm}^{-1}$) viszont arra utal, hogy a szóbanforgó C_s szimmetria nélküli minimumnak nincs túlzottan sok fizikai realitása. [A frekvencia kiszámítása nem volt okvetlenül szükséges a nyeregpontra történő eldöntéséhez. Elegendő lett volna e célból az A" szimmetriájú erőállandó mátrixot diagonalizálni. Ekkor azonban nehezebben lehetett volna megítélni a megfelelő (negatív) sajátérték "kicsinységét".] Ennek ellenére részletesebben megvizsgáltuk a kérdést, optimalizálva a geometriát bármilyen szimmetria-kényszer nélkül. Ehhez a szerkezet-optimalizáláshoz úgy választottuk meg a kezdő geometriát, hogy kissé eltorzítottuk az *eeBb* konformert a nyert képzetes frekvenciához tartozó sajátvektor irányában. Végül is olyan csekély energiacsökkenést tapasztaltunk (10^{-6} hartree), hogy a C_1 szimmetriájú konformer fizikai realitását megnyugtatóan kizárhattuk.

Az 1. táblázat adatai alapján azt várhatjuk, hogy a DMKTMS gőzfázisban, szobahőmérsékleten különböző B konformereinek keveréke alakjában létezik, termikus egyensúly esetén. Ilyenkor az E konformerek részaránya elhanyagolható, nem is beszélve a nyilván sokkal magasabb energiájú $N_1-C_2-O_6-Si_7$ cisz szerkezetekről.

1. táblázat

A DMKTMS C_s szimmetriájú konformációinak teljes energiái^a

Konformáció	Teljes energia [hartree]	Relatív energia (-456104.797+E) [kcal/mol]
<i>eeBb</i>	-726,849425	+0,000
<i>ebBb</i>	-726,848650	+0,487
<i>beBb</i>	-726,847908	+0,952
<i>eeBe</i>	-726,847403	+1,269
<i>bbBb</i>	-726,847304	+1,331
<i>ebBe</i>	-726,846665	+1,732
<i>beBe</i>	-726,845889	+2,219
<i>bbBe</i>	-726,845322	+2,575
<i>eeEb</i>	-726,842337	+4,448
<i>bbEe</i>	-726,838401	+6,918

^a 1 hartree \approx 4,359814 aJ; 1 kcal/mol = 4,184 kJ.

A 2. táblázat foglalja össze a DMKTMS legstabilabbnak adódott *eeBb* konformációjára nyert elméleti szerkezeti adatokat, melyeket - más adat hiányában - összehasonlítunk a DiPKTMS röntgendiffrakcióval meghatározott kísérleti szerkezeti paramétereivel [5]; utóbbi molekulát szisztematikusan újrászámoltuk a könnyebb összevethetőség kedvéért. Hangsúlyozni kívánjuk, hogy a DMKTMS *eeBb* konformációját természetesen nem tekinthetjük e vegyület "valóban" legstabilabb C_s szimmetriájú konformációjának: a felhasznált kvantummechanikai közelítés erre nyilván alkalmatlan. A meghatározott *B* konformerek nagymértékű szerkezeti hasonlósága (ld. alább) viszont feljogosít bennünket arra, hogy egyiküket, amely az alkalmazott H-F szinten történetesen a legstabilabbnak bizonyult, alaposabb vizsgálat tárgyává tegyük. Előrebocsájítjuk, hogy az *eeBb* konformációban adódott a legrövidebbnek az $Si_7 \cdots O_3$ nem-kötő távolság (amely egyébként jellegzetesen rövid minden *B* konformer esetén is, ld. később).

Bár az összes vizsgált *B* és *E* konformáció szerkezeti paramétereinek bemutatására itt nincs lehetőségünk (ezek igény esetén a szerzőktől beszerezhetők), szerkezetük jellegzetességeit röviden összefoglaljuk. Valamennyi *B* konformerre jellemző a rövid $Si_7 \cdots O_3$ nem-kötő távolság, melynek értéke 2,862 és 2,891 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) közé esik. Ugyanez a távolság a számított két *E* konformer esetén karakterisztikusan hosszabbnak (3,076 és 3,175 Å) adódott. Összehasonlításként megemlítiük, hogy az Si-O van der Waals távolság mintegy 3,4 Å. A *B* és *E* konformációk között tehát lényeges szerkezeti különbség van. A *B* konformációkra ezek szerint az jellemző, hogy bennük a Si-atom részleges pentakovalens karakterrel rendelkezik. Mint tudjuk, más hipervalens szilíciumvegyületek (pl. a szilatránok, stb.) is ismeretesek a szakirodalomban [16]. Az eredmények ismeretében a részleges $Si_7 \cdots O_3$ kötés következménye a *B* és az *E* konformerek energiakülönbségének döntő hányada; ekkora eltérést ugyanis sztérikus effektusok magukban nem okozhatnak. A *B* konformerek részleges pentakovalens jellegét igazolja még a $C_8-Si_7-O_6$ szög aránylag alacsony értéke ($102,6^\circ$ -tól $102,9^\circ$ között), valamint a viszonylag magas ("pseudo axiális-axiális") $C_8-Si_7 \cdots O_3$ szög (értéke $153,8 \pm 0,1^\circ$). Mindehhez járul a *B* szerkezetekben az Si_7-O_6 távolság szokatlan megnyúlása: értéke 1,700 és 1,703 Å között változik [a Si-O(C) kötés átlagos távolsága $1,645 \pm 0,012 \text{ Å}$ [16]]. Ugyanez a távolság az *E* konformereknél mintegy 1,693 Å-nek adódott. Az Si-O kötés rövidülésével (az oxigén- és szilícium-atomok közötti konjugáció növekedésével) párhuzamosan utóbbi konformációknál "nyílik" a $Si_7-O_6-C_2$ szög is ($128,4^\circ$ és $131,9^\circ$), mely a *B* konformerek esetében szükségszerűen alacsonyabb érték (pl. az *eeBb* konformációban $119,6^\circ$, ld. 2. táblázat).

2. táblázat

A DMKTMS és a DiPKTMS összevethető szerkezeti paramétere^a

Paraméter	DMKTMS ^b	DiPKTMS ^c	Paraméter	DMKTMS ^b	DiPKTMS ^c
N ₁ -C ₂	1,352	1,341(3)	Si ₇ -O ₆ -C ₂	119,6	122,1(2)
C ₂ -O ₃	1,209	1,222(3)	C ₈ -Si ₇ -O ₆	102,6	101,9(1)
N ₁ -C ₄	1,458	1,475(2)	C ₉ -Si ₇ -O ₆	110,4	111,2(1)
N ₁ -C ₅	1,458	1,477(3)	C ₉ -Si ₇ -C ₈	110,2	110,1(1)
C ₂ -O ₆	1,347	1,351(2)	C ₁₀ -Si ₇ -C ₉	112,6	111,8(2)
O ₆ -Si ₇	1,701	1,680(1)	H ₁₁ -C ₄ -N ₁	108,7	
Si ₇ ...O ₃ ^d	2,862	2,894(-)	H ₁₂ -C ₄ -N ₁	110,2	
Si ₇ -C ₈	1,877	1,845(2)	H ₁₂ -C ₄ -H ₁₁	109,6	
Si ₇ -C ₉	1,871	1,838(2)	H ₁₃ -C ₄ -H ₁₂	108,5	
C ₄ -H ₁₁	1,076		H ₁₄ -C ₅ -N ₁	110,0	
C ₄ -H ₁₂	1,085		H ₁₅ -C ₅ -N ₁	110,0	
C ₅ -H ₁₄	1,074		H ₁₅ -C ₅ -H ₁₄	109,3	
C ₅ -H ₁₅	1,085		H ₁₆ -C ₅ -H ₁₅	108,2	
C ₈ -H ₁₇	1,087		H ₁₇ -C ₈ -Si ₇	110,9	
C ₈ -H ₁₈	1,086		H ₁₈ -C ₈ -Si ₇	111,5	
C ₉ -H ₂₀	1,087		H ₁₈ -C ₈ -H ₁₇	107,5	
C ₉ -H ₂₁	1,087		H ₁₉ -C ₈ -H ₁₈	107,7	
C ₉ -H ₂₂	1,083		H ₂₀ -C ₉ -Si ₇	110,9	
O ₃ -C ₂ -N ₁	124,7	125,4(3)	H ₂₁ -C ₉ -Si ₇	111,2	
C ₄ -N ₁ -C ₂	118,9	117,4(2)	H ₂₁ -C ₉ -H ₂₀	107,5	
C ₅ -N ₁ -C ₂	124,0	124,9(2)	H ₂₂ -C ₉ -Si ₇	110,8	
C ₅ -N ₁ -C ₄	117,1	117,7(2)	H ₂₂ -C ₉ -H ₂₀	108,3	
O ₆ -C ₂ -N ₁	113,4	113,7(2)	H ₂₂ -C ₉ -H ₂₁	108,1	
O ₆ -C ₂ -O ₃	121,9	120,9(3)	H ₂₀ -C ₉ -Si ₇ -O ₆	-177,3	
C ₈ -Si ₇ ...O ₃ ^c	153,9	152,4(-)			

^aAz atomok számozását ld. az 1. ábrán. Kötéshosszak Å-ben ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), kötésszögek és lapszögek fokokban. ^b*eeBb* konformáció, elméleti értékek, ld. a szöveget. ^c*eBBb* konformáció, röntgendiffrakcióval nyert értékek (Rohonczy és társai [5]). ^dNem-kötő távolság. ^ePseudo axiális-axiális szög.

Összehasonlítva a DMKTMS elméleti és a DiPKTMS megfigyelt szerkezeti paramétereit, arra a következtetésre jutunk, hogy a DiPKTMS esetében a viszonylag rövid Si...O nem-kötő távolság bizonyára szintén a szilícium-atom részleges pentakovalens jellegére utal, és nem kristályillesszkedési effektusok eredménye. Az egyezés - különös tekintettel arra a körülményre, hogy nem azonos, csak rokon-vegyületekről van szó,

ráadásul különböző fázisban - igen jónak mondható. A várakozásnak megfelelően azoknál a szerkezeti paramétereknél találunk nagyobb mértékű eltérést, amelyeknél a szubsztituens-hatás nagyobb mértékű perturbációjával számolhatunk (pl. N_1-C_4 és N_1-C_5 távolságok). A polarizációs függvények második sorozatának hiánya (azaz a d-altér telítetlensége) miatt ugyan nem számíthatunk pl. a karbonil-csoport vagy a Si-C kötések kötéhosszának pontos leírására, de utóbbiak relatív viszonya pontosan adódik. Hasonlóan jó az egyezés a vegyértékszögek esetén. A legnagyobb eltérés itt $2,5^\circ$ ($Si_7-O_6-C_2$ szög), amely talán csak részben tulajdonítható a d-altér telítetlenségének (csakúgy, mint az Si_7-O_6 távolságnál tapasztalt nagyobb mérvű eltérés). Felvethető ugyanis, hogy a számítások valamilyen mértékben tükrözik a két vegyület "reaktivitásának" mértékét is. Egy igen egyszerűsített modell szerint ugyanis az N-szubsztituált karbamidsav trimetilszilil-észtere annál hevesebben szilileznek, minél nyújtottabb az Si_7-O_6 kötés. Így egyrészt belátható, hogy az elméleti számítások magyarázatot szolgáltatottak a DMKTMS nagy reaktivására vonatkozóan, másrészt viszont a DiPKTMS-nél megfigyelt rövidebb Si_7-O_6 kötéstávolság, a tapasztalatoknak megfelelően, a vegyület kisebb reaktivitásának felel meg.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy elméleti számításaink magyarázatot szolgáltatottak a DMKTMS jó szililezőképességének talán legfontosabb okára. Kiderült, hogy a vegyület termikus egyensúlyban olyan konformációkban van jelen, melyekre egyaránt jellemző a szilíciumatom és a karbonil-oxigén között létesülő részleges kémiai kötés. A karbamidató-csoport tehát pszeudo-kétfogú ligandumként kapcsolódik a szilíciumatomhoz, mely körül a ligandumtér pszeudo-trigonális bipiramisos jellegű. A 2. táblázatban közölt elméleti szerkezet a DMKTMS jelenleg egyetlen molekulaszerkezete.

Terveink között szerepel e vizsgálatok folytatása, részben magasabb szintű kvantummechanikai közelítésben és telített d-altérű bázisokkal, részben a DiPKTMS-re vonatkozó számításokkal is.

Köszönetmondás

Ezt a kutatást részben az OTKA (I/7 T-017376), részben a FEFA (II/265) alapítványok támogatták. A szerzők köszönetüket fejezik ki Pulay Péter professzornak (Dept. of Chemistry és Biochemistry, University of Arkansas, Fayetteville, AR, USA) és Dr. Rábai Józsefnek (ELTE TTK Szerves Kémiai Tanszék).

Összefoglalás

Ab initio Hartree-Fock szintű elméleti számításokat végeztünk az ismeretlen szerkezetű N,N-dimetil-karbamidsav trimetilszilil-észter (DMKTMS) konformációira vonatkozóan, egyszerű vegyérték-double-zeta bázissal, mely a szén- és hidrogén-atomok kivételével egy sorozat polarizációs függvényt is tartalmazott. Megállapítottuk, hogy a vegyület gőzfázisban,

szobahőmérsékleten és termikus egyensúlyban több olyan C_s szimmetriájú konformer elegyének alakjában létezik, amelyek közös jellemzője, hogy feltűnően rövid nem-kötő $Si\cdots O$ távolsággal, és szokatlanul hosszú $Si-O$ kötéssel rendelkeznek. A legalacsonyabb energiájú konformer elméleti szerkezeti paramétereit megadtuk, és összehasonlítottuk a N,N-diizopropil-karbamid-sav trimetilszilil-észter (DiPKTMS) röntgendiffrakcióval nyert megfigyelt szerkezeti paramétereivel. Megállapítottuk, hogy mindkét vegyületben a Si-atom részlegesen pentakovalens karakterű.

Summary

Ab initio Hartree-Fock (H-F) calculations were carried out for the trimethylsilyl N,N-dimethyl-carbamate (TMSDMC) using a moderate valence-splitted basis set which contained one set of polarization functions excepting carbon and hydrogen atoms. It has been shown that the compound exists (in gas-phase and in thermal equilibrium) at room temperature in forms of several conformers of C_s symmetry, which possesses similar structural parameters. All of these conformations could be characterized by too short non-bonding $Si\cdots O$ and unusually long $Si-O$ bond distances. The computed equilibrium geometry of the most stable conformation is the only structure for the TMSDMC at present. The comparable structural data of TMSDMC calculated at the H-F level are in a very good accordance with the experimental data of the trimethylsilyl N,N-diisopropyl-carbamate observed by X-ray diffraction earlier.

Irodalom

1. Knausz, D., Meszticzky, A., Szakács, L., Csákvári, B., Újszászy, K.: J. Organomet. Chem., 256, 11 (1983).
2. Csátó, E., Keresztes, P., Szabó, L.D., Knausz, D.: J. Chromatogr., 348, 280 (1985)
3. Knausz, D., Meszticzky, A., Rohonczy, J., Kolos, Zs., Csákvári, B., Szederkényi, F., Újszászy, K.: J. Chromatogr., 365, 183 (1986)
4. Rozsondai, B., magánközlés.
5. Rohonczy, J., Knausz, D., Csákvári, B., Sohár, P., Pelczer, I., Párkányi, L.: J. Organomet. Chem., 340, 293 (1988)
6. (a) Pulay, P.: Mol. Phys., 17, 197 (1969) (b) Pulay, P.: "Applications of Electronic Structure Theory" (Szerk.: Schaefer III, H.F.) Plenum Press, New York, 1977), 4. kötet, 153. o.
7. Fogarasi, G., Zhou, X., Taylor, P.W., Pulay, P.: J. Am. Chem. Soc., 114, 8191 (1992)
8. (a) Gordon, M.S., Binkley, J.S., Pople, J.A., Pietro, W.J., Hehre, W.J.: J. Am. Chem. Soc., 104, 2797 (1982) (b) Pietro, W.J., Franch, M.M., Hehre, W.J., DeFrees, D.J., Pople, J.A., Binkley, J.S.: J. Am. Chem. Soc., 104, 5039 (1982)
9. (a) Pulay, P.: "TX90", University of Arkansas, Fayetteville, AR, USA, 1990. (b) Pulay, P.: Theoret. Chim. Acta, 50 (1979) 299.
10. Császár, P., Pulay, P.: J. Mol. Struct., 114, 31 (1984)
11. (a) Pongor, G.: "SCALE3", Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary, 1993. (b) Pongor, G., Fogarasi, G., Magdó, I., Boggs, J.E., Keresztury, G., Ignatyev, I.: Spectrochim. Acta, Part A, 48, 111 (1992)
12. Califano, S.: "Vibrational States", John Wiley & Sons, London, 1976.
13. Dreiding, A.S.: Helv. Chim. Acta, 42, 1339 (1959)
14. March, J.: "Advanced Organic Chemistry", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1992.
15. Chult, C., Corriu, R.J.P., Reye, C., Young, J.C.: Chem. Rev. 93, 1371 (1993)
16. "International Tables for Crystallography" (Szerk.: Wilson, A.J.C.), Vol. C., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.

A DIETIL-[5,6-DIKLÓR-1,3-BENZODIOXOL-(2)]-FOSZFONÁT ³¹P NMR KÉMIAI ÁRNYÉKOLÁSI TENZORÁNAK MEGHATÁROZÁSA

ROHONCZY JÁNOS^a, F. ERMARK^b, U. HAEBERLEN^b, G. KLOSE^c,
M. SCHULZ^d

^a Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék,
Pázmány sétány 2, H-1117 Budapest.

^b Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Németország

^c Section Physic der Universität Leipzig, Leipzig, Németország

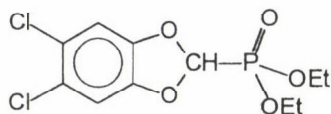
^d Institut für Experimentalphysic, Frei Universität Berlin, Berlin, Németország

1. Bevezetés

Az elmúlt két évtizedben a ³¹P NMR jelentősen hozzájárult a biológiai rendszerek és folyamatok mélyebb megértéséhez. Hatékony eszközzé vált éppúgy a polimorf fázisok szerkezetének, mint a foszfolipidek konformációs és dinamikus folyamatainak vizsgálatában. [1,2]

Ilyen információk feldolgozásához elengedhetetlen a teljes foszfor kémiai-eltolódás tenzornak (σ), illetve principális értékeinek, és a foszfortartalmú molekulához viszonyított orientációjának meghatározása. Eddig ilyen jellegű ismereteink csak foszforsavészterek lipidjeiről vannak. Vannak ugyanakkor olyan organizmusok is, melyek foszfon-lipideket tartalmaznak [3]. Eddig a ³¹P kémiai eltolódás tenzor principális komponensei csak egyetlen foszfon-lipidnek (1',2'-dipalmitoil-glycerol)-2-aminoethylfoszfonát [4] és néhány foszfonsav észternek [5,6] ismeretesek.

Jelen munka az első az irodalomban, amelyik egy foszfonsav diészternek, a *diethyl-[5,6-diklór-1,3-benzodioxol-(2)]foszfonátnak* – későbbiekben DCBP – a teljes ³¹P kémiai-eltolódás tenzoráról tájékoztat. A DCBP kémiai szerkezete:



A kristályos DCBP tércsoportja a röntgen-diffrakciós szerkezetmeghatározás [7] szerint $P\bar{1}$, $Z=2$. Ezért tetszőleges kristályorientációban a szimmetrikus elrendeződés miatt a ³¹P NMR spektrumban egyetlen jel várható. Az alábbiakban bemutatjuk, hogy egy bizonyos kristályorientáció esetén két vonal jelent meg a ³¹P NMR spektrumban. Ez egyértelműen arra utal, hogy a kristályban két megkülönböztethető ³¹P hely (A és B) van jelen, ezért a DCBP tércsoportja csak $P1$ lehet. A $\sigma(A)$ és $\sigma(B)$ orientációja nagyon

hasznló egymáshoz és hasznló a 2-amino-etil-foszfonsavban [8] mért ^{31}P árnyékolási tenzorhoz is. Ez utóbbi σ_{11} és σ_{33} asszignációja a molekula-tengelyrendszerhez képest ellentétes. Ez a hasonlóság arra utal, hogy a ^{31}P árnyékolási tenzorának orientációja a foszfonát csoport lokális tulajdonsága. Ezért az is valószínű, hogy a foszfono-lipidekben – melyek foszfon-monoészterek – a $\sigma(^{31}\text{P})$ hasznló a DCPB-ben és a 2-amino-etil-foszfonsavban mértekkel. Lipid membránokban számos foszfonsan-diésztert vizsgáltak ^{31}P NMR-el [9]. A következtetések némelyike, amelyet a [9] hivatkozás mutat be, bizonytalan, mert a ^{31}P kémiai eltolódás tenzor orientációját csak egy modellvegyület [5] kvantumkémiai számításaira alapozta. Ezen munka célja alapvetően ezen számítások és ezen keresztül a [9] hivatkozás következtetéseinek igazolása.

2. Kísérleti rész

2.1. Kristálynövesztés és mintaelőkészítés.

A DCBP szintézise az irodalomban már közölt módon [10] történt. A kristálynövesztés alacsony forráspontú (60-100 °C) petroléter telített DCBP oldatának 45 °C-ról induló lassú hűtésével (1 °C/nap) történt. Néhány nap alatt több kristálygóc keletkezett. Egy alkalmasnak ítélt kristályt kiválasztva, majd 43 °C-os telített oldatba mártva ismét lassú hűtéssel (1 °C/nap) történt az egykristály növesztése. Néhány nap után az egykristály mérete elérte a kb. $10 \times 8 \times 4 \text{ mm}^3$ -t.

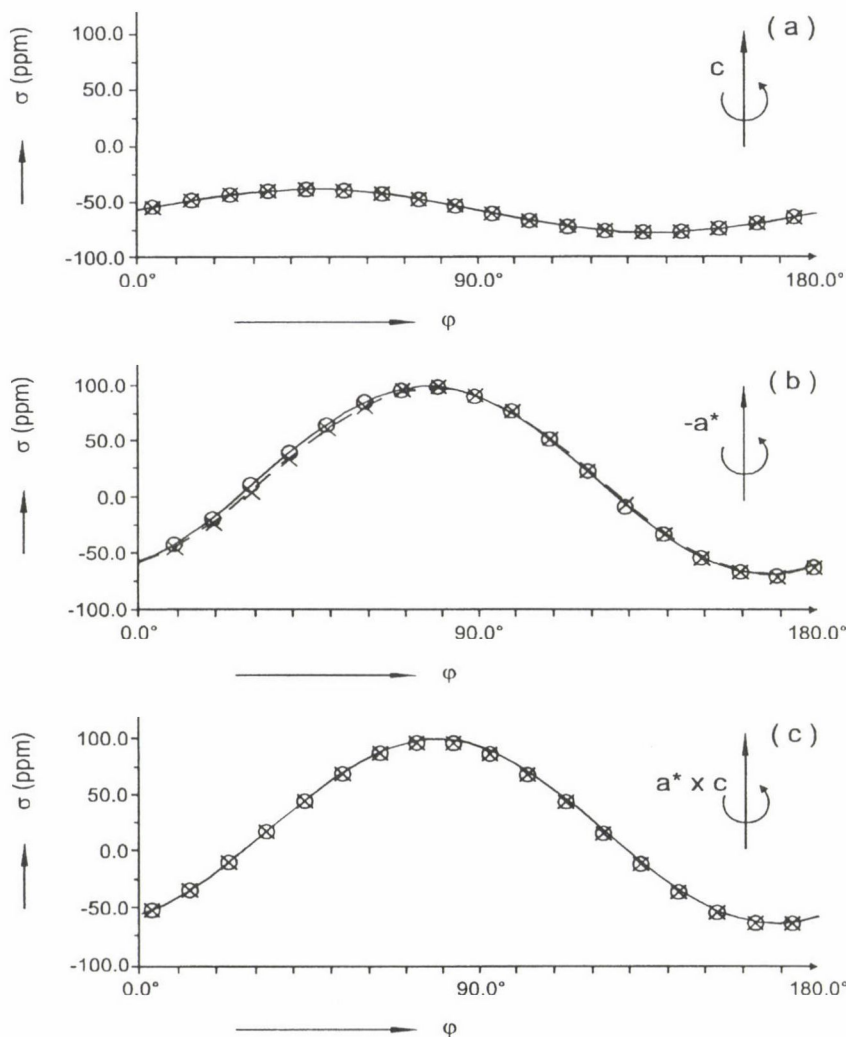
Ez az egykristály kiváló – természetes növekedésű – síkokkal rendelkezett, ami lehetővé tette optikai goniométeren a kristály nagyon pontos orientációját. A kristályt három darabba vágtuk, a krisztallográfiai c , a^* és $c \times a^*$ irányokba orientálva egy-egy PVC rúdra ragasztottuk. Ezeket a c , a^* és $c \times a^*$ irányú forgástengelyeket praktikus okokból választottuk és a választott forgástengelyek alapján a mintákat a későbbiekben c -, a^* - és $c \times a^*$ -kristályoknak nevezzük.

2.2. ^{31}P NMR

A foszfor-31 spektrumokat házi építésű ($\approx 6,4 \text{ T}$) Fourier-transzformációs NMR spektrométeren szobahőmérsékleten készítettük. Az akvizíciós idő alatt 16 W teljesítményű cw proton-lecsatolást alkalmaztunk. A ^{31}P FID-ből 8 ms alatt 4 K pontot detektáltunk. A pulzusszélesség 4 μs volt, ami a ^{31}P mágnesezettség $\approx 90^\circ$ -os elforgatásának felelt meg. Az egyetlen FID-ből előállított spektrum jel/zaj viszonya kielégítő volt. Külső referensként 85%-os vizes H_3PO_4 -oldatot használtunk. A referencia-frekvencia meghatározása megnövelt felbontással (40 ms akvizíciós idővel) és ^1H lecsatolás nélkül történt.

3. Eredmények és diszkussziójuk

Az 1. ábra a DCBP ^{31}P kémiai eltolódás orientációfüggését mutatja. Különösen az a^* -kristály (1.b. ábra) érdemel figyelmet. $\varphi=0$ esetén a \mathbf{B}_0 párhuzamos \mathbf{b} -vel.

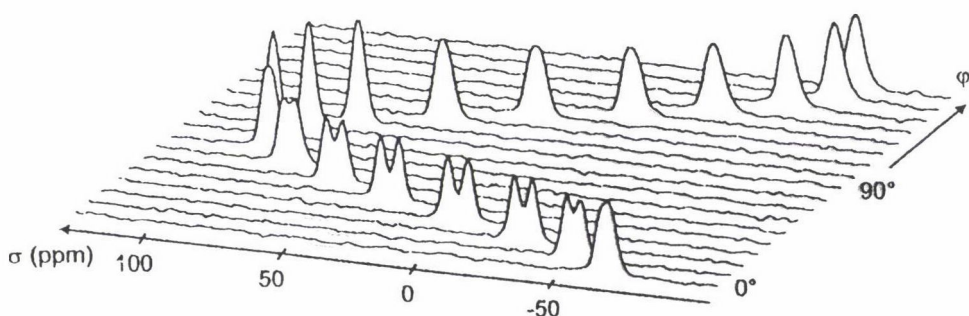


1. ábra. A DCBP ^{31}P kémiai eltolódásának szögfüggése. Az eltolódás értékeket 85%-os vizes H_3PO_4 -hez viszonyítva adtuk meg. A jobboldali szimbólumok azt a tengelyt jelölik, amely körül a kristályt forgattuk. Ez a tengely merőleges a \mathbf{B}_0 statikus térre. A $\varphi = 90^\circ$ forgatási szögnél \mathbf{B}_0 párhuzamos az \mathbf{a}^* , \mathbf{c} , illetve ismét \mathbf{c} irányokkal az (a), (b) és (c) ábráknak megfelelően. A folytonos és a szaggatott vonalak, illetve a kör és x szimbólumok a $\sigma(\text{A})$ és $\sigma(\text{B})$ tenzorokhoz tartoznak. Csak az a^* -kristály esetén lehet az A és B tenzorok között különbséget tenni

A $\varphi = 10^\circ$ -tól 60° -ig terjedő tartományban a jel felhasadt, a 100° -tól 160° -ig terjedő tartományban pedig kiszélesedett. A 2. ábra az erről a kristályról készített spektrum-sereget mutatja be. A c- és $c \times a^*$ -kristályok esetében nem volt észlelhető felhasadás.

Abból a tényből, hogy az a^* -kristályban két kissé különböző ^{31}P rezonanciajel volt észlelhető egyenesen következik, hogy az elemi cellában két független molekula foglal helyet és így a kristály szimmetriája nem $P\bar{1}$, hanem $P1$. A két rezonanciajel egyező intenzitása (ld. 2. ábra), valamint az, hogy a három mintakristály egyazon egykristályból származik, praktikusán kizárja annak lehetőségét, hogy az észlelt jelfelhasadás ikerkristálytól, vagy törött kristálytól eredjen. Más magokkal történő csatolás – mint a jelfelhasadás lehetséges oka – szintén kizárható.

A kémiai eltolódások két sorozatának orientációfüggéséből standard legkisebb négyzetes illesztési módszerrel két független árnyékolási tenzor, $\sigma(A)$ és $\sigma(B)$ volt meghatározható. Ezek tenzorparamétereit az 1. táblázat foglalja össze, ahol $\sigma_{izo} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ az izotróp árnyékolási tényező, $\Delta\sigma = \sigma_{33} - \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$ az árnyékolás anizotrópiája és $\eta = (\sigma_{22} - \sigma_{11}) / (\sigma_{33} - \sigma_{izo})$ az aszimmetria paraméter. A $\sigma(A)$ és $\sigma(B)$ tenzorok megfelelő principális értékei közel esnek egymáshoz és a por-spektrumból [5] számított megfelelő értékekhez. A DCBP-ben a foszfor árnyékolási-tenzor principális irányainak jellemzéséhez elegendő a $\sigma(A)$ és $\sigma(B)$ tenzorok principális irányainak átlagát megvizsgálni. A 3(a) és 3(b) ábrák az átlag principális irányok orientációját ábrázolják a molekulához viszonyítva kétféle irányból. A diszkusszió elején felhívjuk a figyelmet arra, hogy a molekula *pszeudo-tükörsíkja* (amit a 3.a. ábrán szaggatott vonal jelez) áthalad a foszforatomon. Ezt a síkot az $\text{O}=\text{P}-\text{C}7$ molekula fragmens feszíti ki. E pszeudo-tükörsík jelenléte azt sugallja, hogy a σ egyik principális iránya merőleges e síkra. Valóban, a σ_{11} -hez rendelhető legkevésbé árnyékolt irány



2. ábra. A proton lecsatolt ^{31}P spektrumok serege, melyekből az 1.b. ábrán látható kémiai eltolódásokat nyertük. A kristálynak a centroszimmetrikustól való enyhe eltérésére utal a 10° és 60° között észlelt felhasadás, illetve a jel kiszélesedése, ami fel nem bontható felhasadás következménye

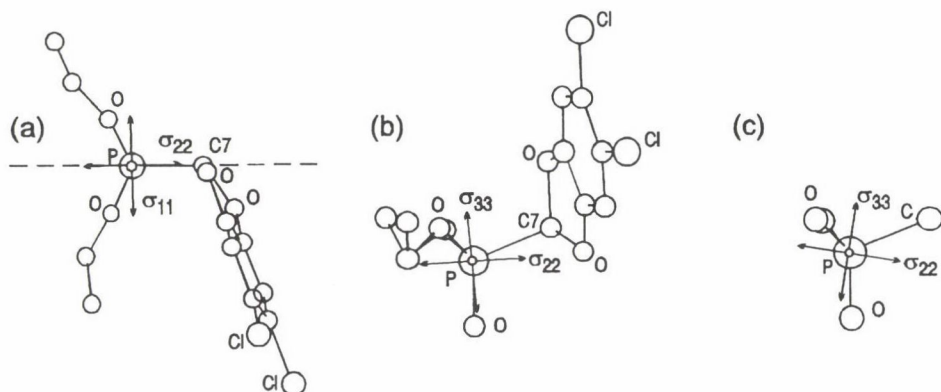
I. táblázat.

A DCBP egykristály A és B molekulájának, valamint kristályporának ^{31}P kémiai árnyékolási tenzorai (σ) sajátértékekkel és principális irányokkal. A kémiai eltolódást 85%-os H_3PO_4 vizes oldathoz viszonyítva mértük. Az irányokat olyan standard ortonormál rendszer (x, y, z) polárkoordinátaival adtuk meg, mely rendszer a kristály ortonormál rendszeréhez ($\mathbf{a}, \mathbf{a} \times \mathbf{c}^*, \mathbf{c}^*$) a következő módon viszonyul: $\mathbf{x} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{y} \parallel \mathbf{a} \times \mathbf{c}^*, \mathbf{z} \parallel \mathbf{c}^*$.

molekula	tenzor komponens	sajátérték (ppm)	principális irányok	
			ϑ (fok)	φ (fok)
A	σ_{11}	-90,6	76,4	55,1
	σ_{22}	-37,8	81,9	323,1
	σ_{33}	106,2	15,9	203,2
		$\sigma_{\text{izo}} = -7,4$	$\Delta\sigma = 170,4$	$\eta = 0,47$
B	σ_{11}	-89,6	77,2	55,1
	σ_{22}	-38,3	80,8	323,0
	σ_{33}	104,3	15,9	198,1
		$\sigma_{\text{izo}} = -7,9$	$\Delta\sigma = 168,3$	$\eta = 0,46$
por ^(a)	σ_{11}	-89,5	-	-
	σ_{22}	-41,3	-	-
	σ_{33}	103,7	-	-
		$\sigma_{\text{izo}} = -9,0$	$\Delta\sigma = 169,1$	$\eta = 0,51$

(a) az [5] irodalmi hivatkozás alapján

1° -on belül merőlegesnek mondható e síkkal. A másik két principális iránynak bele kell esnie a síkba, amelyben jól megkülönböztethetők a $\text{P}=\text{O}$ és $\text{P}-\text{C}7$ irányok. Ezen irányok $113,5^\circ$ -os szöget zárnak be, így nem lehetséges, hogy mindkét, a síkba eső principális irány megegyezzen ezen irányokkal. A kísérleti adatok szerint az aktuális σ orientáció kompromisszum eredménye. A legárnyékoltabb irány, ami a σ_{33} -nak felel meg, közel párhuzamos a $\text{P}=\text{O}$ kötéssel, míg a köztes árnyékoltságú principális irány a $\text{P}-\text{C}7$ irány közelébe esik. Megjegyezzük, hogy az a tény, miszerint a legárnyékoltabb principális irány a $\text{P}=\text{O}$ kötés irányába esik, meghatározza a foszfor atom árnyékolását az említett síkban. Ugyanakkor a legárnyékoltabb irány kis eltérése a $\text{P}=\text{O}$ kötésiránytól azt jelzi, hogy a pseudo-tükörsíkon, a $\text{P}-\text{C}7$ irány önmagában a legkevésbé árnyékolt irány.



3. ábra. (a) és (b): A DCBP-t azokból az irányokból tekintjük, melyekből az O=P-C7 molekula-fragmens által kifeszített pszeudo tükörsík (szaggatott vonal) (a) esetben merőleges a papír síkjára, (b) esetben benne fekszik a papír síkjában. A nyilak az A és B ^{31}P kémiai eltolódási tenzorok átlagának principális irányait jelölik. (c): A $\text{PO}_3(\text{CH}_3)_3$ modellvegyület foszfonát csoportja. A nyilak a [12] irodalomban közölt ^{31}P kémiai árnyékolási tenzorának principális irányait jelölik

Megállapíthatjuk tehát, hogy a DCBP-ben a ^{31}P árnyékolási tenzor principális tengelyrendszerének orientációja megerősíti azokat az előzetes feltevéseket, melyek hasonló rendszerek összehasonlításán [11] illetve kvantum-kémiai számításokon alapultak [12]. A számított *inplane* principális árnyékolási irányok orientációját a $\text{PO}_3(\text{CH}_3)_3$ modellvegyületen a 3(c) ábra mutatja. Ebben az esetben az a tény, hogy a legárnyékoltabb irány nem a P=O kötés, azt jelzi, hogy a P-C7 irány önmagában válik a legárnyékoltabb iránnyá a pszeudo-tükörsíkban. Az, hogy a DCBP-től való eltérés a DCBP és a $\text{PO}_3(\text{CH}_3)_3$ kémiai tulajdonságainak különbözőségén vagy a kalkuláció hiányosságán múlik-e, még nyitott kérdés.

A $\sigma(\text{A})$ és $\sigma(\text{B})$ tenzorok principális értékeinek és irányainak hasonlósága jó egyezést mutat a Röntgendiffrakciós adatokkal, miszerint az elemi cella két közel centroszimmetrikusan elhelyezkedő molekulát tartalmaz. Ugyanakkor a ^{31}P NMR jelek felhasadása bizonyos kristály orientáció esetén és az ebből fakadó különbség a $\sigma(\text{A})$ és $\sigma(\text{B})$ tenzorok között bizonyítja, hogy a centroszimmetria megsérül. A $\sigma(\text{A})$ és $\sigma(\text{B})$ tenzorok orientációi arra utalnak, hogy a szimmetriasértés egy kis mértékű molekuláris elfordulás következménye egy olyan tengely körül, amely közel párhuzamos az a tengellyel. Az A és B molekulák atomi pozícióiban bekövetkező kis differencia eredménye lehet az a viszonylag nagy R-érték (12.1%), ami a DCBP szerkezetének meghatározásakor adódott, valamint az x koordinátákhoz viszonyított nagyobb mértékű hiba az y és z frakcionális koordinátákban [7]. A vizsgált kristályban a centroszimmetria sérülésének oka lehet a molekuláknak egy, – a centroszimmetrikus elrendező-déshez képest – zártabb elrendezése.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk H. Gross-nak (Central Institute of Organic Chemistry, Department of Organic Synthesis, Berlin) a DCBP szintéziséért. Köszönet illeti a Peregrináció-II Alapítványt a munka támogatásáért.

Összefoglalás

A dietil-[5,6-diklór-1,3-benzodioxol-(2)]foszfonát ^{31}P NMR árnyékolási tenzorait meghatároztuk egykristályon történő mérésekkel. A kristály szimmetriáját P1-nek találtuk. Az elemi cellában két (A és B) kissé különböző molekula található. A σ_{22} és σ_{33} elemhez tartozó principális irányok egy – a $\text{P}=\text{O}-\text{C}7$ molekulafragmens által kifeszített – síkban fekszenek. A legárnyékolta irányok csaknem párhuzamosak a $\text{P}=\text{O}$ kötésekkel. Az elemi cellában levő két molekula centroszimmetriája a molekulák egymástól eltérő, kismértékű, a tengely körüli elfordulása miatt sérült.

Summary

The ^{31}P NMR chemical shift tensors of diethyl [5,6-dichloro-1,3-benzodioxol-(2)]phosphonate were measured in a single crystal. A crystal symmetry of P1 was found with slightly different two molecules (A and B) in unit cell. The principal directions corresponding to σ_{22} and σ_{33} lie in the pseudo-mirror planes spanned by the $\text{O}=\text{P}-\text{C}7$ molecular fragments. The most shielded directions are almost parallel to the $\text{P}=\text{O}$ bonds. The centrosymmetry of the two molecules in the unit cell is violated by a small rotation about the a axis of one molecule with respect to the other.

Irodalom

1. Chan S.I., D.F. Boclan D.F., Petersen N.O., in: Membrane spectroscopy, ed. Gress E., Springer, Berlin, 1981.
2. Smith I.C.P., Eklid I.H., in: Phosphorous-31 NMR, principles and applications, ed. Gorenstein D.G., Academic Press, New York, 1984, p. 447-475.
3. Hori T., Nozawa Y., in: New comprehensive biochemistry, phosphonolipids, Vol. 4, eds. Nawthorne J.N., Ansell G.B., Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 95-128.
4. Jarrell H.C., Byrd R., Deslaureans R., Eklid I., Smith I.C.P., Biochim. Biophys. Acta, **648**, 80 (1981).
5. Klose G., Trahms L., Möps A., Chem. Phys. Letters, **122**, 545 (1985).
6. Klose G., Möps A., Grossmann G., Trahms L., Chem. Phys. Letters, **175**, 472 (1990).
7. Kulpe S., Seidel I., Kristall Techn., **14**, 1089 (1979).
8. Van Calsteren M.-R., Birnbaum G.I., Smith I.C.P., J. Chem. Phys., **86**, 5405 (1987).
9. Klose G., Möps A., Haage K., Chem. Phys. Lipids, **55**, 1 (1990).
10. Gross H., Engelhardt G., Frelberg J., Bürger W., Costiseller B., Liebigs An. Chem., **707**, 35 (1967).
11. Dutasta J.P., Robert J.B., Wiesenfeld L., Chem. Phys. Letters, **177**, 336 (1981).
12. Weller Th., Franck U., Klose G., Lochmann R., Z. Chem., **22**, 62 (1982).

FÉMHIRIDEK T_1 ÉS T_2 RELAXÁCIÓS IDŐÁLLANDÓINAK FELHASZNÁLÁSI LEHETŐSÉGEI HIDRIDO KOMPLEXEK ÉS KLASZTEREK SZERKEZETVIZSGÁLATÁBAN

SZALONTAI GÁBOR

Veszprémi Egyetem, Központi Laboratórium,
H-8200 Veszprém, Pf. 158.

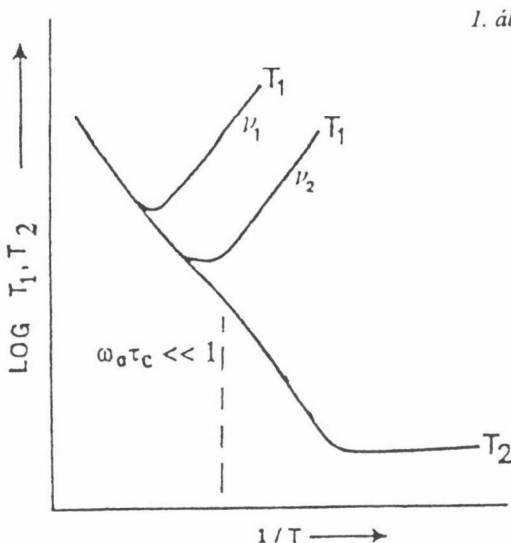
A hidridek relaxációját befolyásoló hatások

Fémekhez közvetlenül kötött hidrogén atomok relaxációs mechanizmusának természete szempontjából az alábbi általános tapasztalatok érdemelnek figyelmet [1a]:

- Jelentős a komplex tömegének hatása: T_1 értéke különösen alacsony lehet ($< 0,2$ sec) nagy molekulásúlyú vegyületek esetében.
- Az értékek erősen változnak a hőmérséklettel: T_1 értéke általában jelentősen csökken a hőmérséklet csökkenésével.
- Egyéb dipólok jelenléte a dipoláris hatókörön belül meghatározó a mért érték nagysága szempontjából. T_1 rendkívül hosszúvá válhat (> 20 sec), ha nincs más erős dipól a közelben.

Mindezek azt támasztják alá, hogy egyéb dipólok jelenléte esetén a hidridek relaxációját a szokásos körülmények között, tehát közepes térerőn, szobahőmérsékleten és közepes nagyságú molekulák esetében alapvetően a dipól-dipól mechanizmus határozza meg [1b]. Ebben az esetben a T_1, T_2 relaxációs időállandók hőmérséklet-függését leíró görbe (lásd 1. ábra) két részre bontható, az ún. "extreme narrowing" feltételnek ($\omega_0 t_c \ll 1$) eleget tevő tartományban egy S spinkvantumszámú mag a dipoláris hozzájárulásának mértéke egy I spinű mag relaxációjához, T_1^{DD} az állandóktól eltekintve, csak a dipolárisan csatolt magok távolságától, r_{IS} és a molekula korrelációs idejétől, t_c -től függ.

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_D = \left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{4\gamma_I^2 \gamma_S^2 h^2 S(S+1)}{3r_{IS}^6} \tau_c$$



1. ábra. A T_1, T_2 időállandók hőmérsékletfüggése különböző térerők esetén ($\nu_1 > \nu_2$).

A teljes görbét azonban ennél bonyolultabb, a külső tér frekvenciájától, ω_0 -tól is függő kifejezés írja le:

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = 0,3h^2\gamma_i^2\gamma_s^2r_{is}^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2} \right]$$

A dipoláris hozzájárulás hőmérsékletfüggése* egy térerőfüggő minimumot mutat, ahol igaz a $t_c = 0,62/\omega$ összefüggés. Az ily módon nyert t_c értéket a fenti egyenletbe helyettesítve egy olyan kifejezést kapunk, amelyből T_{1DD} ismeretében a két mag távolsága kiszámítható.

Alkalmazások

Az eddigi alkalmazások nagyobb része is a domináns dipoláris mechanizmus feltételezésén és kihasználásán alapszik, de vannak más kölcsönhatásokra épített kísérletek is.

Klasszikus és nem-klasszikus hidridek megkülönböztetése, azonosítása: a nem klasszikus hidridek (H_2 molekula, az utóbbi években egyre több ilyen vegyületet közölnek) jellemzésére az NMR tűnik a legalkalmasabb módszernek [2].

* $1/T$ egyenesen arányos a korrelációs idővel.

Az egyik lehetőség a J(HH) csatolási állandók meghatározása, ezek általában 10 Hz alatt vannak a klasszikus hidridekben (H^-), de 140-200 Hz közötti értékeket kaptak molekuláris hidridekben.

Egyszerűbb eljárás a T_1 időállandók mérése, ugyanis, mivel ezekben igen közel van egymáshoz a két dipól, lényegesen alacsonyabb T_1 értékek várhatóak a molekuláris hidrogén (H_2) jelenléte esetében. Az eredmények ezt jórészt igazolták is, bár vannak nem egyértelmű határesetek is.

Jelenlegi tudásunk szerint biztos megkülönböztetési lehetőséget elsősorban az egészen alacsony (< 50 msec) és az egészen magas ($> 150-200$ msec) értékek nyújtanak, a köztesek esetében nem lehet határozottan állást foglalni a kérdésben pusztán a relaxációs idők alapján. Ezek az adatok olyan molekulákra vonatkoznak amelyek t_c értékei kb. a 10-70 pikoszekundum tartományba esnek.

Az alábbi irodalmi példák [1a] a klasszikus és nem-klasszikus formák között várható különbséget szemléltetik (210 K-en mérve).

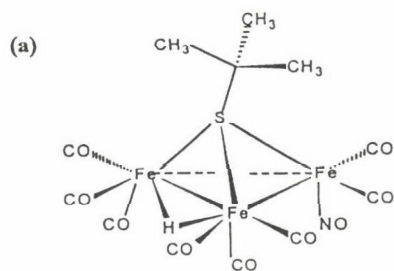
$[FeH(H_2)(dppe)_2]^+$, (dppe=bisz-difenilfoszfino-etán)	T_1 klasszikus hidrid: 182 msec, T_1 molekuláris hidrogén: 9 msec
$[RuH(H_2)(dppe)_2]^+$,	T_1 klasszikus hidrid: 350 msec, T_1 molekuláris hidrogén: 14 msec
$[CpIrH_3(PPh_3)]^+$,	T_1 hidrid: 100 msec, (nem egyértelmű eset!)

Nagyon lassan relaxáló hidridek: hárommagvú vas karbonil klaszterek a hidrid-hez közeli egyéb dipól nélkül [3].

A várakozásnak megfelelően ezekben a molekulákban igen lassú a relaxáció, a 48 másodperces érték tudomásunk szerint a leghosszabb eddig közölt hidrid T_1 időállandó.

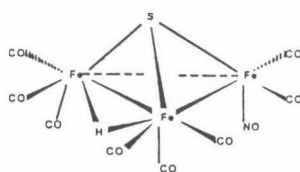
$HFe_3S(CO)_9(t\text{-butil})$: ($T_1=48$ másodperc 293 K-en és 7,4 másodperc 273 K-en): nyilvánvalóan az intermolekuláris dipoláris hozzájárulás a teljes relaxációs szinthez csekély, az igen erős hőmérsékletfüggés a korrelációs idő csökkenésével van kapcsolatban. Más hatékony mechanizmus nem lévén (a spin-rotációs hozzájárulás az észlelt hőmérsékletfüggés alapján kizárható) a hidrid mag csak nagyon lassan, feltehetően elsősorban a gyenge intermolekuláris dipoláris hatások révén tud relaxálni. Deuterált oldószerekben azonban ez különösen csekély mértékű.

$HFe_3S(CO)_8(NO)$: ($T_1=35$ (CD_2Cl_2), 26 (dioxán) és 22 (CH_3CN) másodperc, az összes értéket 293 K-en mértük): az itt észlelt erős oldószerfüggés is az intermolekuláris dipoláris mechanizmust támasztja alá, de természetesen jelentős hatása van az oldószer változó viszkozitása miatt fellépő korrelációs idő változásnak is.

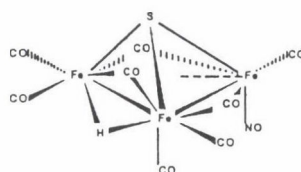


T_1 (sec) hőmérséklet

35 293 K
7,4 273 K



A



B

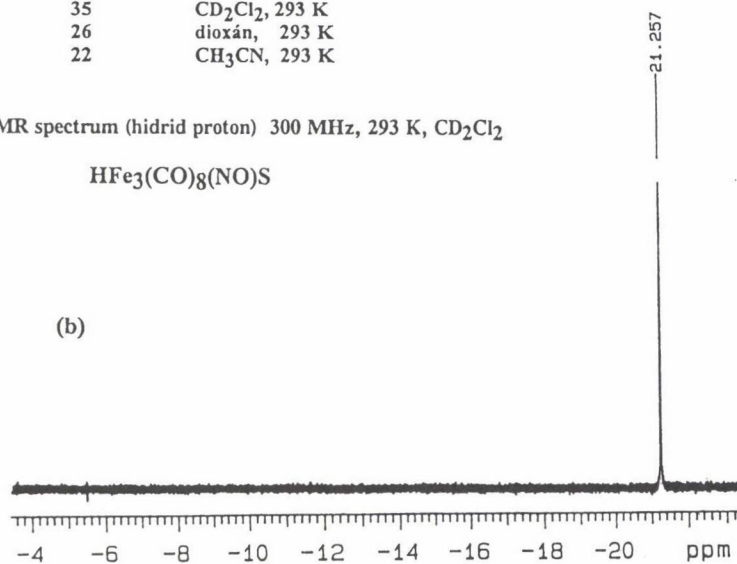
T_1 (sec) oldószer, hőmérséklet

35 CD_2Cl_2 , 293 K
26 dioxán, 293 K
22 CH_3CN , 293 K

^1H NMR spectrum (hidrid proton) 300 MHz, 293 K, CD_2Cl_2



(b)



2a, b. ábra. Egyéb közeli dipól nélküli hárommagvú Fe karbonil klaszterek ($\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_9(t\text{-butil})$ (2a) és $\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_8(\text{NO})$ (az A és B szerkezetek egyen-súlyban vannak oldatfázisban) (2b), T_1 értékeinek hőmérséklet- és oldószerfüggése.

Térszerkezeti izomerek azonosítása a mért T_1 értékek alapján: hárommagvú vas karbonil klaszterek erős dipóllal (foszfin szubsztituált származékok) [3]

A szubsztitúció során a koordinálódó foszforatomok számától és helyétől függően többféle molekula, illetve térszerkezeti izomer jöhet létre, amelyekben lényeges eltérés várható a T_1 időállandókban, hiszen eltérőek a hidrid proton és a foszfor valamint a fenilcsoportok protonjainak távolságai is. Az észlelt geminális $^2J(\text{PFeH})$ csatolási állandók alapján egyértelműen azonosíthatóak azok a molekulák, amelyekben a két foszforatom szimmetrikusan helyezkedik el a hidrid protonhoz képest illetve csak az egyik jel mutatja a jellemző csatolást az egy foszforatomot tartalmazó molekulákban (**A** szerkezet, **3a** és **b** ábrák), nem egyértelmű viszont az aszimmetrikus (**B** és **C**) szerkezetek hozzárendelése.

Mint látható az előbbieket rövid (2,4-3 másodperces), az utóbbiakat lényegesen hosszabb (7-16 másodperces) T_1 időállandók jellemzik, ami teljes összhangban van feltevezésünkkel.

$\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_6(\text{NO})(\text{dppm})$: a mért T_1 érték 2,8 másodperc a szimmetrikus izomerben, a két aszimmetrikusban viszont 7,1 és 7,5 másodperc. (dppm=bisz-difenilfoszfino-metán).

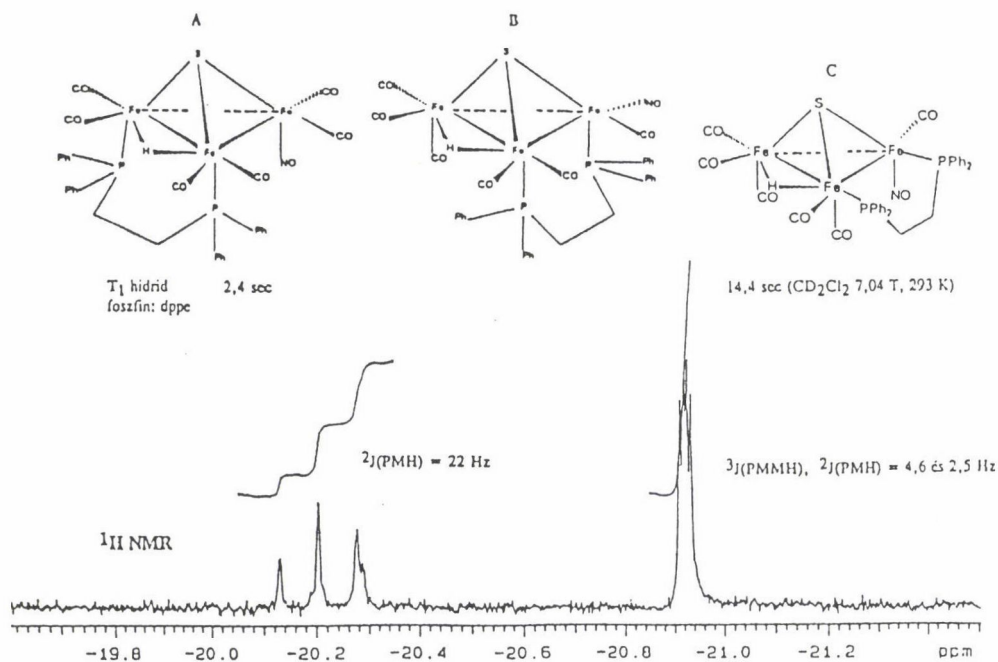
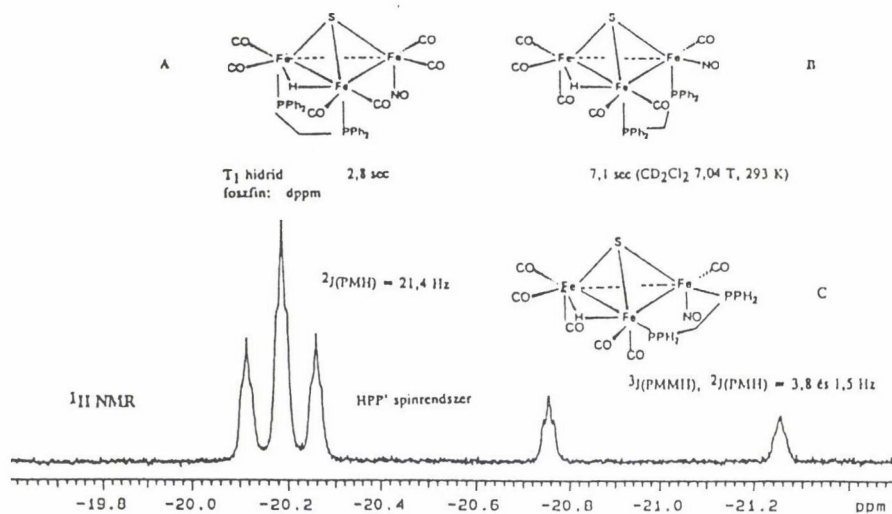
$\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_6(\text{NO})(\text{dppe})$: T_1 értékek, 2,4 másodperc a szimmetrikus és 14,4 másodperc az aszimmetrikus forma esetében.

$\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_6(\text{NO})(\text{BDPP})$: itt nincs szimmetrikus származék, az aszimmetrikus izomer esetében a mért T_1 érték 15,9 másodperc.

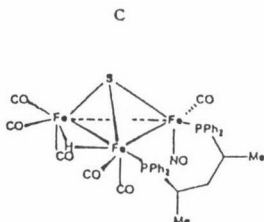
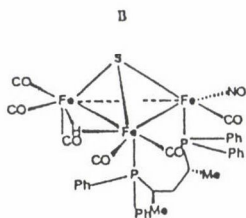
$\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_7(\text{NO})(\text{PPh}_3)$: bár ez a monoszubsztituált klaszter némileg eltérő relaxációs környezetet jelent a hidrid proton számára, az eltérő foszfor - hidrid magtávolságok miatt itt is lényeges eltérés van az észlelt PH csatolás által is igazolt "geminális" és a "vicinális" formák között (2,8 és 3,8 másodperc).

Négyzetes piramisos Rh - hidrid, $[\text{HRh}(\text{I})(\text{P-P})_2]$: T_1 CDCl_3 -ban, 293 K-en 0,45 másodperc [4]. Elsősorban a négy azonos, a hidridhez képest cisz helyzetű foszforatom (a Rh - foszfor távolságok 2,2 - 2,3 Å körül vannak) miatt rendkívül alacsony T_1 értéket tapasztalunk. Azonban feltehetően a távolabbi vázprotonok hozzájárulása sem elhanyagolható.

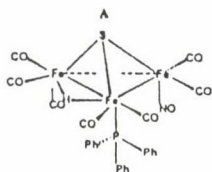
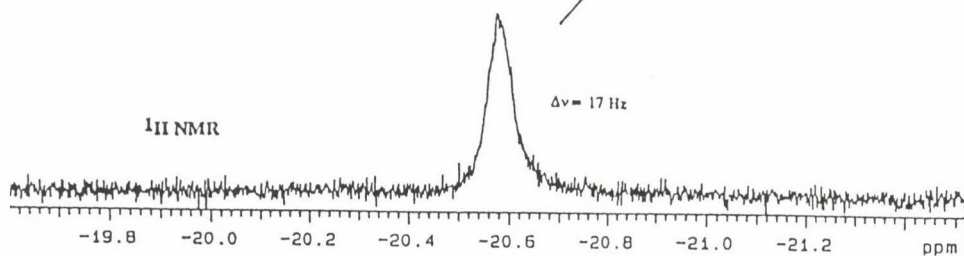
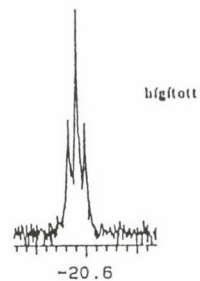
Pt(II)-hidridek [5]: < 100 % természetes bőséű magok esetében az adott molekulában jelenlévő aktív magok számától függően szatellit sávok fognak megjelenni a fővonal két oldalán, amelyekből a fémmagok számára és helyzetére lehet következtetni. Ami a mennyiségi viszonyokat illeti, többmagvú komplexek esetében **p** természetes gyakoriságú mágneses fémmagok jelenléte mellett az egyes izotopomerek relatív



3a és 3b ábra. Di- és monofoszfin szubsztituált hárommagvú Fe karbonil klaszterek $HF_3S(CO)_6(NO)(dppm)$, $HF_3S(CO)_6(NO)(dppe)$ (3a), $HF_3S(CO)_6(NO)(BDPP)$ és $HF_3S(CO)_7(NO)(PPh_3)$ (3b) hidridjelei, a feltételezett szerkezetek és a mért T_1 értékek.

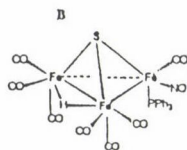


T_1 hidrid 15,9 sec (CD_2Cl_2 7,04 T, 293 K)
foszfín: bdpp

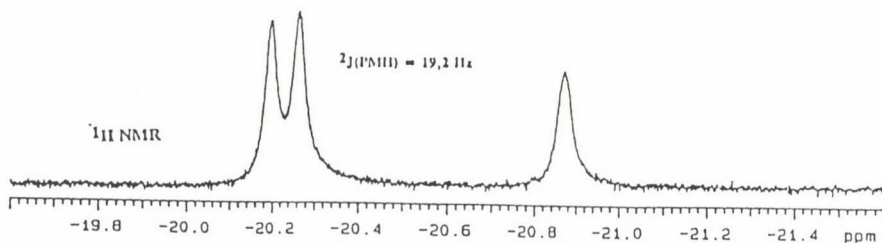
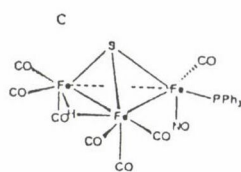


T_1 hidrid

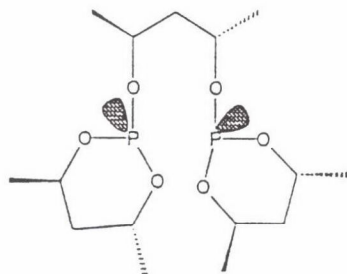
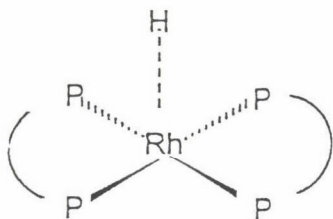
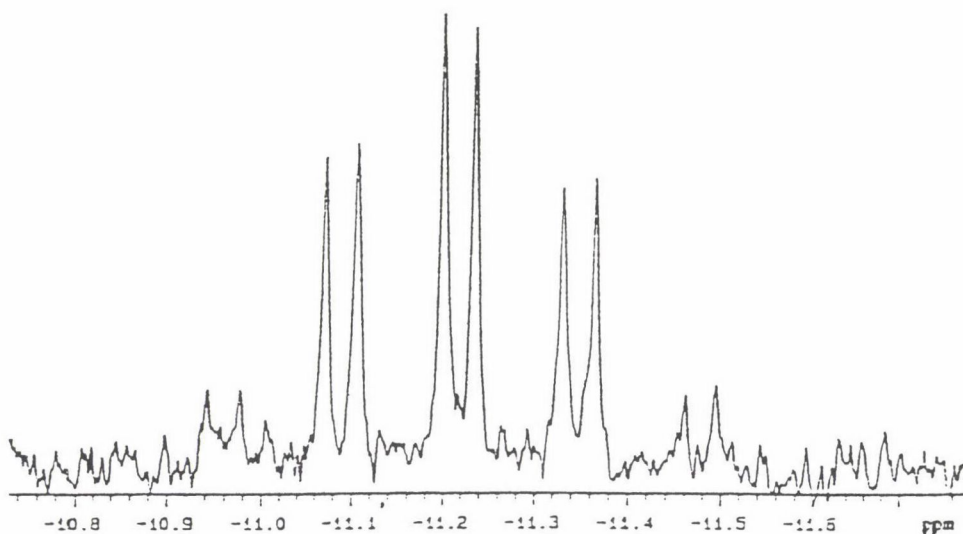
2,8 sec ($CDCl_3$ 7,04 T)



3,8 sec



3b ábra



$\text{P} \text{---} \text{P} = 1,3,5\text{-dioxafoszfordinán származék}$

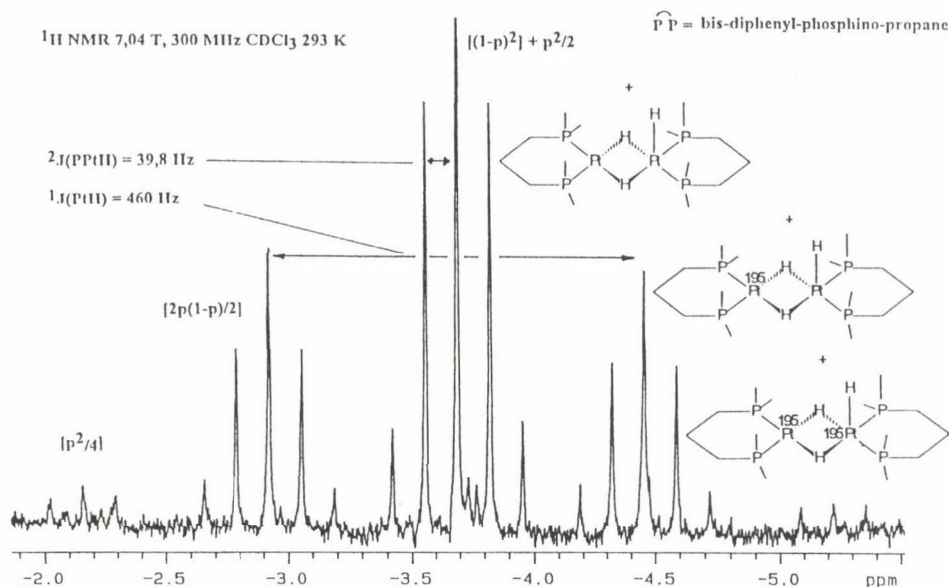
4. ábra. Négy foszfin-ligandumot tartalmazó síknégyzetes piramidális Rh(I) komplex hidrid jele kloroformban szobahőmérsékleten (293 K) 7,04 Tesla térerőnél.

súlya egyszerű összefüggések segítségével számítható. Amennyiben a fématomok azonosak (lásd szimmetrikus híd helyzet) n mag esetében az alábbi általánosított képlet használható:

$$(1-p)^n, np(1-p)^{n-1}, np^{n-1}(1-p)^{n-2} \dots \text{stb}$$

Példaként az 5. ábrán látható szerkezetű kétmagvú platina (II) kelát komplex izotopomerjeinek hidridjeleit mutatjuk be.

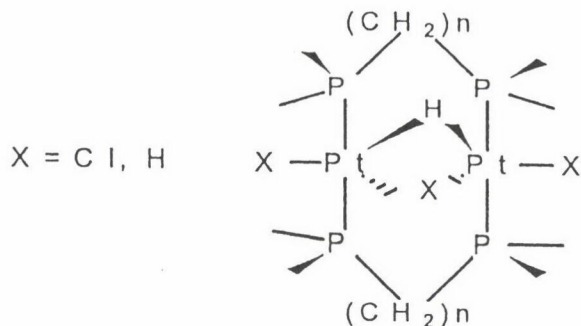
Az egyes formák természetes előfordulási arányából egy 1:8:18:8:1 intenzitásarányú multiplett megjelenése várható és a kapott kép valóban megfelel ennek. A kísérletileg mért spektrumban a jelek mindegyike kvintett finomfelhasadást mutat



5. ábra. Kétmagvú trihidrido Pt(II) komplex (kelátgyűrűs biszfoszfin szubsztitúcióval) izotopomerjeinek hidridjelei 293 K-en, kloroformban (a jel nem változik 193 K-ra való hűtés esetén sem).

a négy azonos foszforatommal történő csatolás miatt, ami a hidridjel időátlagolt szimmetrikus híd jellegét igazolja. A csatolási állandó értékek ($^2J_{\text{PPtH}} = 39,8 \text{ Hz}$ és $^1J_{\text{PtH}} = 460 \text{ Hz}$) is ezt támaszják alá. A mért T_1 értékek rendkívül alacsonyak még a fenti difoszfinszubsztituált klaszterekben észleltekhöz képest is (kb. 0,6 másodperc a hattagú kelátgyűrűt tartalmazó származékokban), és gyakorlatilag azonosak a Rh komplexben tapasztalt értékekkel. Ennek oka a hidridek egymásra gyakorolt relaxációs hatása, ezek bár távolabb vannak a platinától mint a P atomok, de, lévén erősebb dipólok, összehatásban pótolják azokat. A szatellit csúcsokra mért T_1 időállandók minden hőmérsékleten alacsonyabbak voltak a központi (aktív fém nem tartalmazó) vonalakon mértékhez képest, ami csak a ^{195}Pt dipólnak tulajdonítható, így a csökkenés mértékéből Pt-H átlagtávolságot is lehet számítani.

Megjegyzendő ugyanakkor, hogy a spektrum alapján nem lehet könnyen különbséget tenni egy monohidrido vegyület szimmetrikus statikus állapota (lásd 1-es séma, a difoszfin hidat alkot a két Pt atom között) és egy olyan dinamikus rendszer között, amelyikben a hidrid cserél a terminális és híd állapotok között (foszfin mindkét foszforatomja azonos Pt-hoz kötődik, lásd 5-ös ábra). Erre lehetőséget nyújt a skaláris T_2 hozzájárulás, T_2^{SC} meghatározása, azaz a nem dipoláris hozzájárulások tanulmányozása (lásd alább).



1-es séma

A dipoláristól eltérő mechanizmusok :

Kvadrupólus magokhoz kötött hidridek jelei: ismeretes, hogy a kvadrupól magokat általában gyors relaxáció jellemzi, ez befolyásolhatja a hidrid jeleket is. Lassú relaxáció esetében jelentkezik a $2S+1$ felhasadású multiplett, a relaxáció gyorsulása a jelek szélesedéséhez majd összeolvadásához vezet, amikor csatolási állandó már nem határozható meg a spektrumból ("önlecsatolás").

Alacsony hőmérsékleten egy kvadrupól mag relaxációs időállandója, T_{1Q} csökken a korrelációs idő növekedésével, ami a skalárisan csatolt jelek félértékszélességének csökkenéséhez vezet. Egy kvadrupól maggal skalárisan csatolódó (J_{MH}) hidridjel félérték-szélességét meghatározó T_2 értéket az alábbi egyenlet határozza meg:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = \left(\frac{4}{3}\right) \pi^2 S(S+1) (J_{MH})^2 T_{1Q}$$

Ebből következik, hogy pl. a hidrid \rightarrow deutériumra való cseréjével lényeges sávkeskenyedés érhető el*, ilymódon vált lehetővé az $[\text{FeCo}_3\text{H}(\text{CO})_{12}]$ klaszterben lévő (a proton spektrumban a csere miatt nem látható) hidridjel észlelése a ^2H spektrumban [6].

A kémiai árnyékolás (eltolódás) anizotrópia (CSA) mechanizmus:

Pt komplexeknél gyakran előfordul, különösen nagyobb térerők esetén, hogy a szatellit vonalak félértékszélessége lényegesen nagyobb mint a központi vonalé, ennek oka általában a felgyorsult ^{195}Pt relaxáció (CSA mechanizmus). Emiatt a fém részben

* Ez a csere $6,51^2$ -szeres sávkeskenyedést jelent, $6,51$ a két mag giromágneses hányadosainak aránya.

vagy teljesen "önlecsatolhatja" magát a hidridről (úgy viselkedik mint egy kvadrupól mag). Ezekben az esetekben a hőmérséklet emelése vonalkeskenyedést okozhat a szatellit hidridjeleken (a korrelációs idő csökkenése miatt csökken a CSA hozzájárulás mértéke). Az általunk vizsgált Pt(II) komplexeken ez a hatás mindössze néhány tized Hz-et tesz ki közepes (7,04 T) térerőn.

Alacsony átalakulási energiájú cserefolyamatok vizsgálata, T_2 :

Kis és közepes nagyságú molekulák esetében a spin-spin relaxációs időállandó, T_2 értéke kémiai csere vagy skaláris hozzájárulás hiányában általában T_1 -vel egyenlő. Jelentős skaláris hozzájárulás esetén azonban, mivel ennek mértéke függ az esetleges kémiai csere idejétől is, az aktuális T_2 meghatározása a központi és szatellit vonalakon lehetőséget nyújt a gyors csere állapotában lévő rendszerek termodinamikai paramétereinek meghatározására is [7a,b]. (Lásd az alábbi egyenleteket).

Központi csúcsok ($Pt \neq {}^{195}Pt$) $T_1 > T_2$

$$T_2 \Rightarrow \frac{1}{T_2^{mért}} = \frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{T_2^{csere}}$$

T_2^0 transzverzális relaxációs idő (csere nélkül $\cong T_1$)

$$\frac{1}{T_2^{csere}} = \sum_i P_i \delta_i \tau_M \left[1 - \frac{2\tau_M}{t_{cp}} \tanh \frac{t_{cp}}{2\tau_M} \right]$$

ahol P_i az i -ik mag részaránya, δ_i az eltérő formák kémiai eltolódás különbsége,

t_M a csere élettideje t_{cp} ciklusidő a mérésre használt CPMG⁸ szekvenciában.

Szatellit csúcsok ($Pt = {}^{195}Pt$) $T_1 \gg T_2$

$$\left(\frac{1}{T_{1,2}} \right)^{dd} = \frac{4}{3} \gamma_{Pt}^2 \gamma_H^2 h^2 S(S+1) \tau_C \sum_{i=1}^{n_{Pt}} r_{Pt,H}^{-6}$$

$$T_2 \rightarrow \frac{1}{T_2^{szatellit}} = \frac{1}{T_2^{központi}} + \frac{1}{T_2^{dd(Pt,H)}} + \frac{1}{T_2^{skaláris}}$$

$$\frac{1}{T_2^{skaláris}} = \frac{4\pi^2 J_{Pt,H}^2 S(S+1)}{3} \left[\tau_M + \frac{\tau_M}{1 + (\omega_H - \omega_{Pt})^2 \tau_M^2} \right]$$

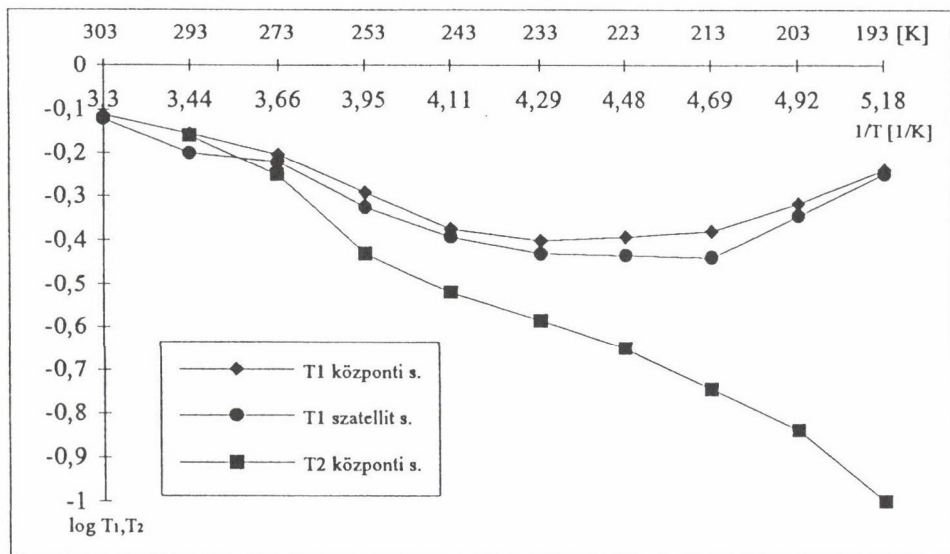
Hőmérsékletfüggő vizsgálatok esetében a $\log(1/t_M)$ vs. $1/T$ összefüggés a csere aktiválási energiájára, a $\log(1/t_c)$ vs. $1/T$ összefüggés a molekuláris mozgás aktiválási energiájára adhat felvilágosítást.

Egy három hidridet tartalmazó kétmagvú Pt (II) biszfoszfin kelátot tartalmazó kation esetében S.Aime és munkatársainak mérései alapján [7b] a számolt gátak igen kis energiájúak (17,2 kJ/mol), ami megmagyarázza azt a tényt, hogy eddig egyetlen ilyen származéknál sem sikerült a cserét "kifagyasztani" az elérhető legalacsonyabb hőmérsékleten sem.

Saját méréseink egy olyan kétmagvú, hídhelyzetű hidrid ligandumokat tartalmazó Pt (II) komplexre vonatkoznak, amelyben az alkalmazott királis biszfoszfin (BDPP) hattagú kelátot képez a platínával. A központi és szatellit csúcsokon mért T_1 , T_2 állandók tapasztalt hőmérsékletfüggése (6. ábra) nagyon hasonló az öttagú keláton mértekhez, s így a csere azonos jellegét igazolja.

Kísérleti rész

A méréseket egy Varian UNITY 300 -as spektrométeren végeztük. A relaxációs idők meghatározása az un. inversion-recovery eljárást használtuk. A mintákat nem oxigénmentesítettük, a vas klaszterek esetében nem volt lehetséges a jelenlevő Fe^{2+} teljes



6. ábra. Kétmagvú trihidrido Pt(II) komplexben (lásd 5. ábra, a hatos kelátgyűrűt alkotó foszfin (2S,4S)-2,4-bisz(difenilfoszfino)-pentán) a központi és szatellit jelekre mért T_1 , T_2 értékek hőmérsékletfüggése

eltávolítása ezért a tényleges T_1 értékek valójában valamivel hosszabbak a megadot-taknál. Részben emiatt, bár az eltérő molekulákon mért értékek minőségileg jól korre-lálnak egymással, mennyiségi összehasonlításra, távolságbecslésre és/vagy számításra csak egy molekulán belül használhatók.

Köszönetnyilvánítás:

A szerző köszönetét fejezi ki Markó Lászlónak és Viziné, Orosz Annának a vas klaszter mintáért, Bakos Józsefnek a Rh-komplexért valamint Kollár Lászlónak és Kégl Tamásnak a Pt(II) vegyületekért. Ugyancsak köszönet illeti az Országos Tudo-mányos Kutatási Alapot a kutatáshoz nyújtott anyagi támogatásért (OTKA T016260).

Összefoglalás

Különböző vas, ródium és platina klaszterekben illetve komplexekben meghatároztuk a spin-rács és spin-spin relaxációs időállandókat, T_1 és T_2 . Megvizsgáltuk, többek között, a molekulaméret, a hőmérséklet és az oldószer viszkozitásának hatását a mért értékekre. Megállapí-tottuk, hogy egyéb erős dipól jelenléte esetén a domináns relaxációs folyamat a dipól - dipól mechanizmus. Ilyenkor lehetővé válik internukleáris magtávolságok számítása is. Erős dipólok hiányában a T_1 érték nagyon hosszúvá válik, amit mennyiségi mérések esetén figyelembe kell venni. A foszfor szubsztitúció (vagy más erős dipól) megjelenése a dipoláris hatókörön belül viszont rendkívüli mértékben gyorsítja a hidrid mag relaxációját. Izotopomerek esetében (pl. Pt (II) komplexek) a központi és szatellit sávokra mért T_1 , T_2 értékek eltéréseiből magtávolsá-gokra, vagy, az NMR időskálán lassú kémiai csere esetén, a csere termodinamikai paramétereire lehet következtetni.

Summary

The spin-lattice and spin-spin relaxation times, T_1 and T_2 of hydride protons have been measured in different Fe, Rh and Pt clusters and complexes. Factors, such as molecular size, temperature, solvent-viscosity and the effects of other nearby dipoles, which may contribute to the observed T_1 and T_2 values have been discussed. The contributions of different relaxation mechanisms has also been studied. Possible applications, such as distinguishing between classical and non-classical hidrogens, stereoisomers or the determination of nuclear distances based on the T_1 values has also been considered. Furthermore, the use of T_2 values for the determination of thermodynamic parameters of slow exchange processes with small energy barrier has been shown in the case of Pt (II) isotopomers.

Irodalom

1. (a) **D'Alfonso**, L'interazione metallo-idrogeno, Workshop su Applicazioni della spettros-copia NMR in Chimica Inorganica, S. Vittoria d'Alba, 2-7 Luglio, 1990.
(b) **S.Alme, M.Botta, R.Gobetto D.Osella**, Inorg.Chem., 26, 2551 (1987)
2. (a) **R.H.Crabtree**, Account of Chem.Res. 23, 97 (1990) (b) **G.J.Kubas**, Account of Chem.Res. 21, 120 (1988)
3. **G.Szalontai, R.Gobetto, A.Orosz-Vizi, L.Markó**, Multinuclear NMR Study of Iron Carbonyl Clusters in the Liquid and Solid State, European Experimental NMR Conference, 1994 June 5-10, Oulu, Suomi, Abstract p. 230.
4. A mintát **dr.Bakos József** bocsátotta rendelkezésemre.

- 5 **G.Szalontai, T.Kégl, L.Kollár**, Multinuclear NMR Study of Iron Cationic Binuclear Mono- and Trihydrido Platinum (II) Bisphosphine Complexes. XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, Jerusalem, July 16-21, 1995. Abstract p. 118.
6. **S.Alme, R.Gobetto, M.Botta**. Tetrahedron, 1983, 1235.
7. (a) **S.Alme, M.Botta, R.Gobetto, D.Osella**, Inorg.Chem., 26, 2552 (1987)
(b) **S.Alme, R.Gobetto, A.L.Bandini, G.Banditelli, G.Minghetti**, Inorg.Chem., 30, 316 (1991)
8. **M.L.Martin, J.J.Delpuech, G.J.Martin**, Practical NMR Spectroscopy, Heyden, 1980, p.281-83.

A METIL-AMIN "FLEXIBILIS" *ab initio* GEOMETRIÁJA ÉS AZ ALAPÁLLAPOTÚ ROTÁCIÓS EGYÜTTHATÓK KÖZÖTTI KAPCSOLAT

SZTRAKA LAJOS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék)

CSONKA GÁBOR

(Budapesti Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémia Tanszék)

Egy teljesen flexibilis molekula, a metil-amin példáján be kívánjuk mutatni, hogy a nagyamplitúdójú gátolt belső mozgások hogyan nehezítik meg a molekula térszerkezetének meghatározását és milyen módon oldható meg sikeresen a feladat.

A nagyamplitúdójú gátolt mozgásokat végző kis molekulákat elsősorban azért tanulmányozzák, hogy meghatározzák a belső mozgásokat gátló potenciálfelületeket. Ha ez a meghatározás nagyfelbontásos optikai átmeneteken (MW, MMW, FIR, IR) alapszik, a számítások a molekula geometriai adatainak ismeretét igénylik. A flexibilis molekulák geometriai paraméterei (kötések és szögek) függenek a nagyamplitúdójú koordinátáktól. Ezért helyesebb geometriai paraméter-függvényekről beszélni.

Egy nagyamplitúdójú mozgást feltételezve a teljes forgási-nagyamplitúdójú-rezgési Hamilton operátorban a nagyamplitúdójú rész általános alakja a következő:

$$H_{LA} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \tau} \mu(\tau, Q_{vib}) \frac{\partial}{\partial \tau} + V(\tau, Q_{vib}) ,$$

ahol τ a nagyamplitúdójú mozgás koordinátája és Q_{vib} jelöli a rezgések $3N-7$ normálkoordinátáját. A $\mu(\tau, Q_{vib})$ a τ -hoz tartozó redukált tehetetlenségi nyomaték, amely a molekula 4 dimenziós inverz tehetetlenségi tenzorának megfelelő eleme. Ez a redukált tehetetlenségi nyomaték veszi figyelembe a Hamilton operátorban a molekula térszerkezetének flexibilitását.

A kísérleti adatokból, így a nagyfelbontású spektrumokból és az elektron-diffraktogramokból nem lehet a paraméter-függvényeket meghatározni. A kísérleti módszerek a geometriának csak valamilyen, - és a módszertől függően különböző, - átlagait "látják". Így a forgási átmeneteknél a rotációs együtthatók kis- és nagyamplitúdójú mozgások szerinti átlagait. Elektron-diffrakciós méréseknél az atomtávolságok

átlagolódnak a mozgások szerint, amelyet tovább bonyolít a hőmérséklet szerinti átlagolás. Flexibilis molekuláknál ezek az átlagok még annyira sem közelítik a potenciál minimumhoz tartozó egyensúlyi térszerkezetet, mint a csupán kisamplitúdójú mozgásokat végző molekuláknál. Az egyensúlyi konfiguráció szerepét a flexibilis molekuláknál különben a referencia konfiguráció tölti be [1]. A flexibilis molekula is akkor van a referencia konfigurációban, amikor az összes kisamplitúdójú rezgési elmozdulás egyidejűleg nulla. Viszont a nagyamplitúdójú koordináták szabadon változhatnak. Végeredményben a referencia konfiguráció az a kitüntetett geometriai paraméter-függvény halmaza, amely esetében a rezgési elmozdulásokra tett megszorítás érvényesül. A rezgési elmozdulások nem az egyensúlyi, hanem a referencia konfigurációtól mérődnek. Így a rezgések függenek a nagyamplitúdójú koordinátáktól a molekula térszerkezetén és az erőállandó rendszerén keresztül. Tehát a fentebb megadott operátorban a Q_{vib} függ a τ -tól. A molekula természetesen szabadon foroghat, a referencia konfiguráció és az Euler szögek között nincs semmiféle megkötés.

A geometriával kapcsolatos nehézségeket kevésbé általános modellekkel próbálták elkerülni. A "merev" közelítés [2] feltételezi, hogy a nagyamplitúdójú mozgások nem változtatják meg a kötéshosszakat, és a szögek közül is csak azokat, amelyek a nagyamplitúdójú mozgások koordinátái vagy amelyek azokkal explicit módon függenek össze. A "félmerev" közelítés [3] lehetővé teszi a geometriai paraméterek vagy azok egy részének relaxálását a nagyamplitúdójú mozgás során. Ezt úgy oldják meg, hogy a megfelelő geometriai paraméter-függvényt a nagyamplitúdójú koordináta másod- vagy negyedrendű (de csak páros kitevőjű) polinomjával közelítik. Természetesen most már nemcsak a nulladrendű tagot, de a polinom többi együtthatóját is meg kellene határozni a kísérleti adatokból. Ez általában nem megy. Általánosabb, de még kevésbé használható a "nemmerev" közelítés [4]. A redukált tehetetlenségi nyomatékokat Taylor sorba fejtik a nagy- és a kisamplitúdójú koordináták szerint. A potenciálfelületet is sorba fejtik a referencia konfiguráció körül, a kisamplitúdójú koordináták szerint. Így nem meglepő, hogy ezt a közelítést csak háromatomos molekulákra alkalmazták.

A csupán kisamplitúdójú mozgásokat végző molekulákra kidolgozottak azok a rezgési korrekciók és a forgási-rezgési Coriolis korrekciók [5], amelyek segítségével a mérési adatokból közvetlenül nyerhető átlagszerkezetekből közelíthető az egyensúlyi geometria. A nagyamplitúdójú mozgásokat végző molekulákra ezek a korrekciók nincsenek megfelelően kidolgozva.

A merev közelítésben a nagyamplitúdójú mozgások átlagoló hatását egyáltalában nem veszik figyelembe. Ilyen merev közelítést használt Takagi és Kojima [6] a metilamin alapállapotú átmeneteinek vizsgálatánál. Hogy minél teljesebb szerkezetet kapjanak, a deuterált származékok adatait is felhasználták. Nem alkalmazták se rezgési, se

Coriolis korrekciókat. Az így nyert szerkezet természetesen nem egyensúlyi geometria, hanem r_s helyettesítési szerkezet.

Egy régebbi közleményünkben [7] ismertettünk egy elméletet, amely nemcsak a metil-amin esetében, hanem általános esetben is alkalmas a flexibilis geometria és a nagyfelbontású forgási-nagyamplitúdójú spektrumok közti kapcsolat leírására. A flexibilis molekula geometriai paraméter-függvényeiből meghatározhatók a tehetetlenségi tenzor elemei a nagyamplitúdójú koordináták függvényében. Ezekből pedig a rotációs együttható-függvények. Ezeknek a rotációs együttható-függvényeknek a kvantummechanikai átlagai határozhatók meg a spektrumokból. Az említett közleményben még a szokásos merev geometriai modellt használtuk és feltételeztük, hogy a metilcsoportnak lokális háromfogásos szimmetriája van. Ezzel a feltételezéssel a molekula geometriája 6 geometriai adattal (r_{NH} , $\langle HNH \rangle$, r_{CN} , r_{CH} , $\langle NCH \rangle$ és a CH_3 forgás- tengelye és a CN kötés által bezárt dőlési szög) illetve az inverzió és a belső rotáció τ és α görbevonalú koordinátaival írható le. A kísérleti átmenetekből 5 rotációs együttható határozható meg, amelyekből kiszámítható 5 geometriai adat, az átlagképzést figyelembe véve. Rezgési illetve Coriolis korrekciót nem alkalmaztunk. Az így kapott geometria nem egyensúlyi geometria, ez is egy átlagszerkezet.

Kreglewski [8] félmerev közelítést használt. Két geometriai paramétert (r_{NH} és $\langle HNH \rangle$) az inverziós koordináta kvadratikusan függvényének tekintett. Ezért számításai részlegesen már tartalmazzák az inverzió szerinti átlagolást is. Rezgési és Coriolis korrekciót ő sem alkalmazott.

Jelenleg a fejlett *ab initio* módszerekkel már sikeresen közelítik kisméretű molekulák egyensúlyi geometriáját. A metil-amin elég kis molekula ahhoz, hogy nagyon magasszintű kvantumkémiail módszereket használjunk és megkíséréljük "letapogatni" a molekula flexibilis geometriáját a két nagyamplitúdójú koordináta függvényében. Ebben az esetben az előzőekhez képest fordított utat kell követnünk. Nem a kísérleti rotációs paraméterekhez kell az átlagképzésen és a rezgési-Coriolis korrekciókon keresztül megfelelő geometriai adatokat keresni, hanem bizonyítani kell a számított paraméter-függvények reálitását. Ez a bizonyítás úgy történhet, hogy az ismert geometriai paraméter-függvényekből kiszámítjuk a rotációs együttható-függvényeket, korrigáljuk és átlagoljuk, majd az így kapott átlagokat hasonlítjuk össze a kísérleti értékekkel. Ez lényegében módszerünk [7] általánosítása.

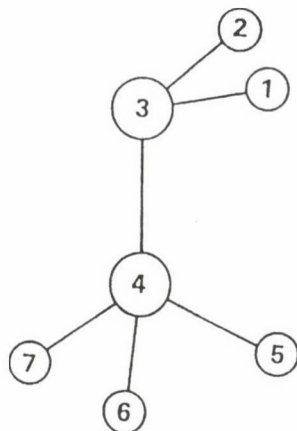
Nemrég közreadtuk a metil-amin geometriájával kapcsolatos magasszintű *ab initio* számításaink eredményeit [9]. Ezek a számítások az $\alpha=0$ esetre korlátozódtak, de több *ab initio* közelítést és bázist is kipróbáltunk. A legjobb eredményeket a Becke-Perdew (BP86) sűrűség funkcionál módszerrel [10,11] és 6-311G(d) bázissal kaptuk. Most számításainkat kiterjesztettük a teljes α, τ felületre. A geometriai paramétereket $\alpha=0$,

15° és 30° szögeknél, $-130^\circ \leq \tau \leq 130^\circ$ között, 5° illetve 10°-os lépésközzel határoztuk meg. A szimmetriát felhasználva a kapott eredményekkel a teljes felületet le lehetett írni. Kiszámítottuk az inverzió potenciálfüggvényét, valamint a rezgések harmonikus erőállandóit is különböző τ értékeknél, ha $\alpha=0$. A kapott skálafaktorozás nélküli harmonikus erőter nagyon jól visszaadja az anharmonikus frekvenciákat (l. a [9] közlemény 5. táblázatát).

A kvantumkémiai számításokat a GAUSSIAN 92/DFT programmal végeztük, Silicon Graphics munkaállomáson. A kvantummechanikai számításokhoz magunk írtunk programokat, FORTRAN 77 nyelven. Ezek a programok egy 100 MHz-es IBM 486 DX4-es PC-n futottak.

A nagyamplitúdójú koordináták egyértelmű definíciója érdekében egy vonatkoztatási pontot (X virtuális atomot) helyezünk el az amino csoport H...H távolságának felénél. A τ koordináta az NX távolság és a CN kötés közti kiegészítő szög, az α pedig az CNX és az NCH síkok által meghatározott torziós szög. Magasszintű ab initio számításokkal sikerült 15 geometriai paraméter-felületet meghatározni. Ezzel a 15 paraméter-felülettel egyértelműen meg lehet adni a metil-amin térszerkezetét bármely (α, τ) értéknél. Megállapítottuk, hogy ellentétben Kreglewski félmerev közelítéssel alapuló számításaival [8], a kötések és szögek τ függése nem kvadratikussá, kisebb vagy nagyobb mértékben eltérnek ettől. A számítások azt mutatják, hogy a metilcsoport kötései és szögei nem azonosak, a háromfogásos lokális szimmetria feltevés nem igaz. Ezt különben már régebben is jelezték alacsonyabb szintű kvantumkémiai számítások. A kötések és szögek rögzített τ értékeknél nem tökéletesen 120 fokos periodicitással változnak a belső rotáció során, 1-3 fokos eltérés is van a 120 fokhoz képest. (Pl. 120° helyett 121,83°, 240° helyett 238,17°, $\tau = 56,7^\circ$ -nál.) Ezért feltételezhetően a belső rotáció potenciálfüggvénye sem adható meg szigorúan $V_k \cos(3k\alpha)$ alakú tagok összegeként.

A metil-amin atomjainak számozása az 1. ábrán látható. Az atomok helykoordinátáit egy olyan molekulához rögzített kiindulási (x,y,z) rendszerben adjuk meg, amelynek z tengelye a CN kötésben fekszik, y tengelye az XNC síkban. Az (x,y,z) jobbsodrású rendszer, a z tengely a C atomtól az N atom felé irányul. A 15 geometriai paraméter definíciója az 1. táblázatban található. Az xy index a megfelelő szögnek az xy síkra való vetületére utal. Ha $\alpha=0$, a független paraméterek száma nyolcra csökken. A t index az amino csoporthoz viszonyítva transz helyzetű metil hidrogénre utal, a g index a gauche helyzetű metil hidrogénekre. (Ha nem volna különbség a transz és a gauche indexű geometriai adatok között, és a $\langle H_tCH_g \rangle_{xy}$ szög 120°-os lenne, a



1. ábra. A metil-amin molekula atomjainak számozása

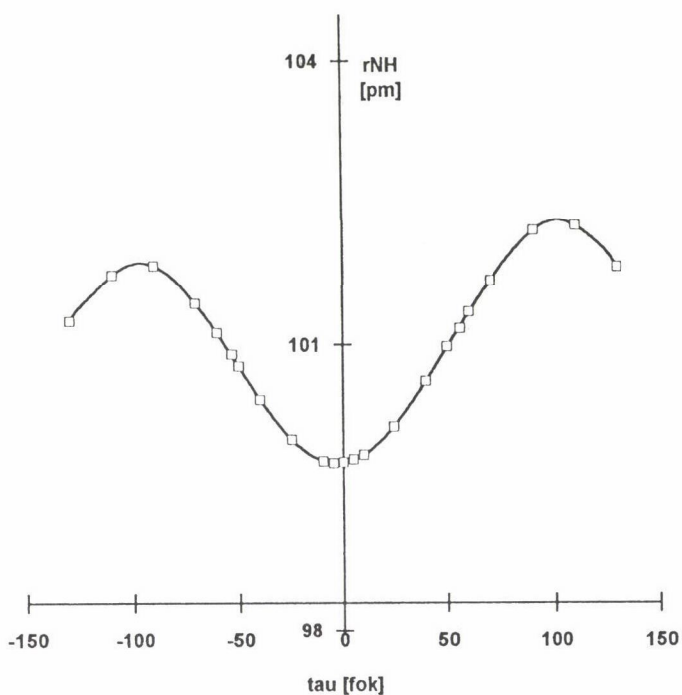
független geometriai paraméterek száma ötre csökkenne.) A 2. a-c ábrákon néhány jellegzetes geometriai paraméter-függvény látható a τ függvényében ($\alpha=0$). A 3. a-c ábrákon viszont a megfelelő α függvények vannak bemutatva ($\tau=56,7^\circ$).

Lényeges és nagyon kényes pontja az elméletnek, hogy hogyan kapcsoljuk össze a tehetetlenségi tenzor elemeket a rotációs együttható-függvényekkel. Jól használható a metil-amin és más, hasonlóan belső rotációt végző molekula esetében a Belső Tengely Módszer (IAM). A közelítés mértékétől függően az IAM-nak több, kismértékben különböző változata van [12]. A jelenlegi legáltalánosabb változatot Liu és Quade vezette be [13]. Esetünkben sajnos ez a változat se elég általános. Két aszimmetrikus részből álló belső rotátorra vonatkozik, de merev közelítést használnak. Feltételezik, hogy a

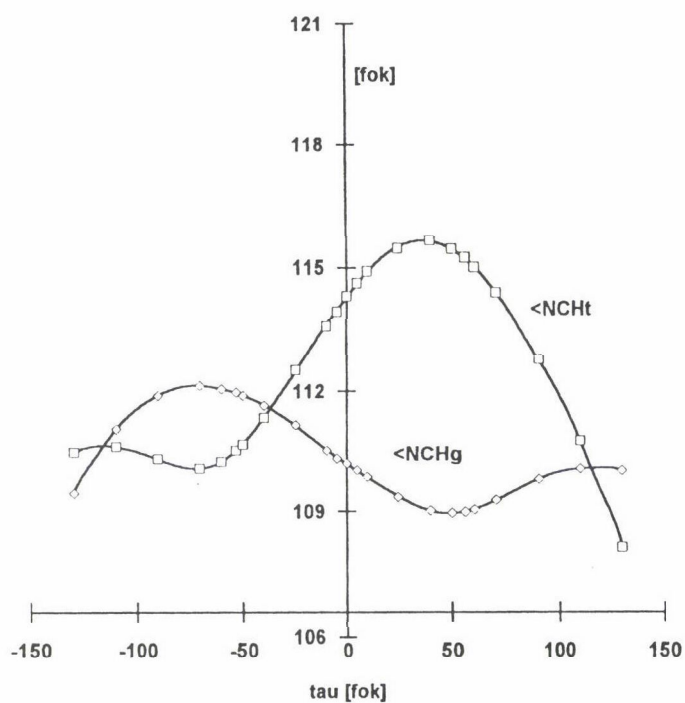
1. táblázat

A geometriai paraméterek definíciói

$\alpha \neq 0$	$\alpha = 0$
r_{NH_1}, r_{NH_2}	r_{NH}
r_{CN}	r_{CN}
$r_{CH_5}, r_{CH_6}, r_{CH_7}$	r_{CH_t}, r_{CH_g}
$\langle CNH_1 \rangle, \langle CNH_2 \rangle$	$\langle CNH \rangle$
$\langle (XNH_1)_{xy} \rangle, \langle (XNH_2)_{xy} \rangle$	$\langle (XNH)_{xy} \rangle$
$\langle NCH_5 \rangle, \langle NCH_6 \rangle, \langle NCH_7 \rangle$	$\langle NCH_t \rangle, \langle NCH_g \rangle$
$\langle (H_5CH_6)_{xy} \rangle, \langle (H_5CH_7)_{xy} \rangle$	$\langle (H_tCH_g)_{xy} \rangle$

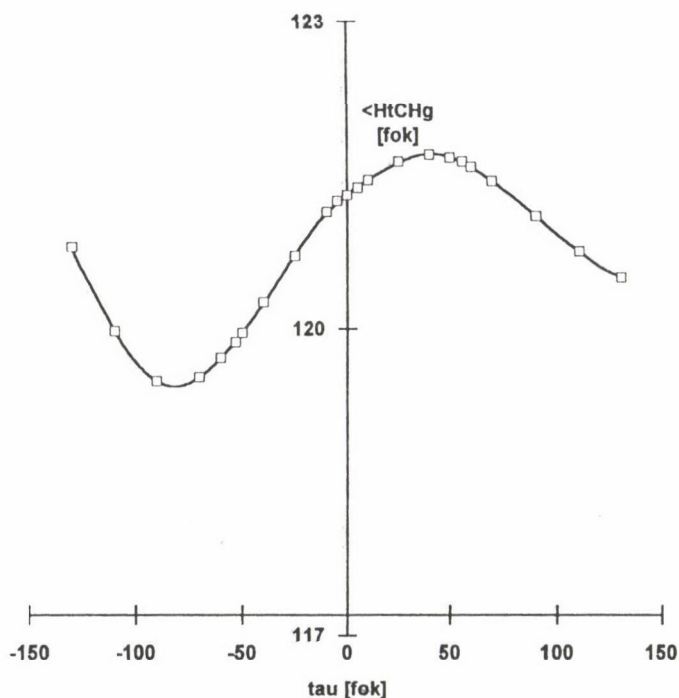


2a. ábra. Az r_{NH} kötéshossz változása a τ függvényében ($\alpha=0$)

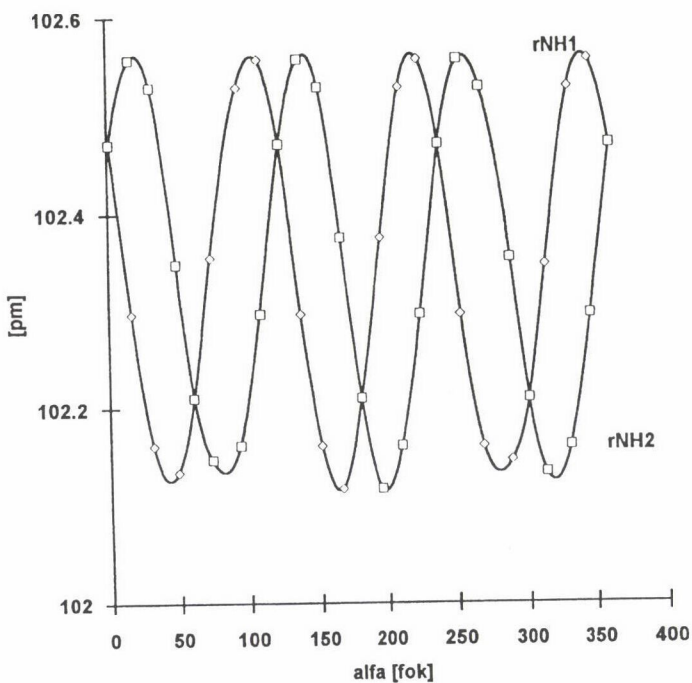


2b. ábra. Az $\angle NCH_t$ és az $\angle NCH_g$ szögek változása a τ függvényében ($\alpha=0$)

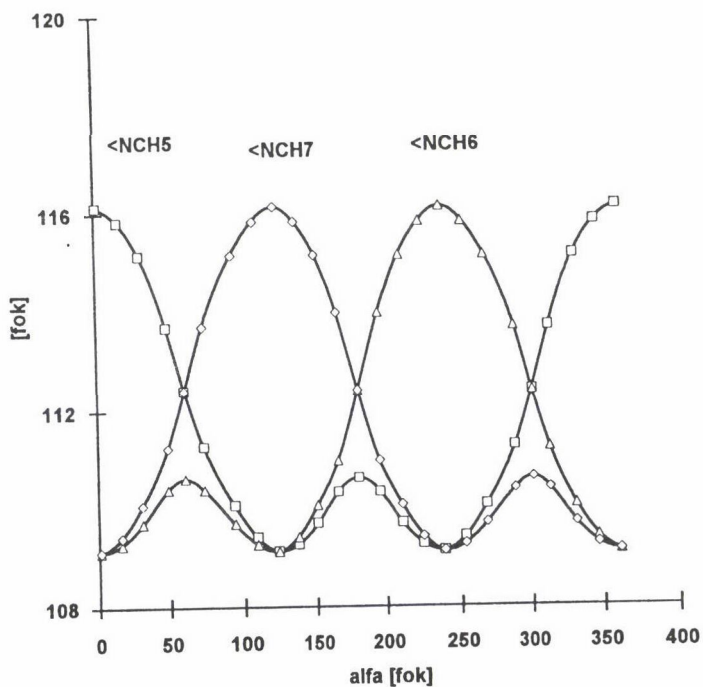
2c. ábra. A H_tCH_g szög
xy síkra való vetülete a
 τ függvényében ($\alpha=0$)



Sikerült az IAM-ot tovább általánosítani, de ez azt is eredményezte, hogy a számítások bonyolultabbá és időigényesebbé váltak. Továbbá maradt egy megoldatlan elvi probléma is. A Belső Tengely Módszer egy sajátos koordináta transzformációs sorozatot jelent, amely során a nulladrendű forgási-nagyamplitúdójú Hamilton operátorban a forgás és a nagyamplitúdójú mozgás közti Coriolis csatolási tagok nullává válnak. A transzformációnak egy olyan molekulához rögzített koordinátarendszertől kell indulnia, amelynek origója a pillanatnyi tömegközépponthoz van rögzítve és z tengelye párhuzamos a belső rotáció tengelyével. Ez a belső rotációs tengely sajnos nincs definiálva. Metil csoportot tartalmazó belső rotátoroknál, merev közelítésben azonosnak veszik a metilcsoport lokális szimmetria tengelyével. Flexibilis geometriájú metilcsoportnál a lokális szimmetria tengelynek nincs értelme. A kérdést ideiglenesen empirikus úton kerültük meg. A kiindulási (x,y,z) rendszer z tengelyét a CN kötéshez képest χ_o szöggel megdöntöttük az XNC síkban, az X virtuális atom irányába. A χ_o értékét a d_t -vel jelölt rotációs együtthatóból határoztuk meg (l. később), amely különlegesen érzékeny erre a dőlési szögre. Számításaink arra mutatnak, hogy a χ szög a feltételezettnél bonyolultabban változik és α -tól is függ. Ezért a belső rotáció tengelyének pontos definíciója még várat magára

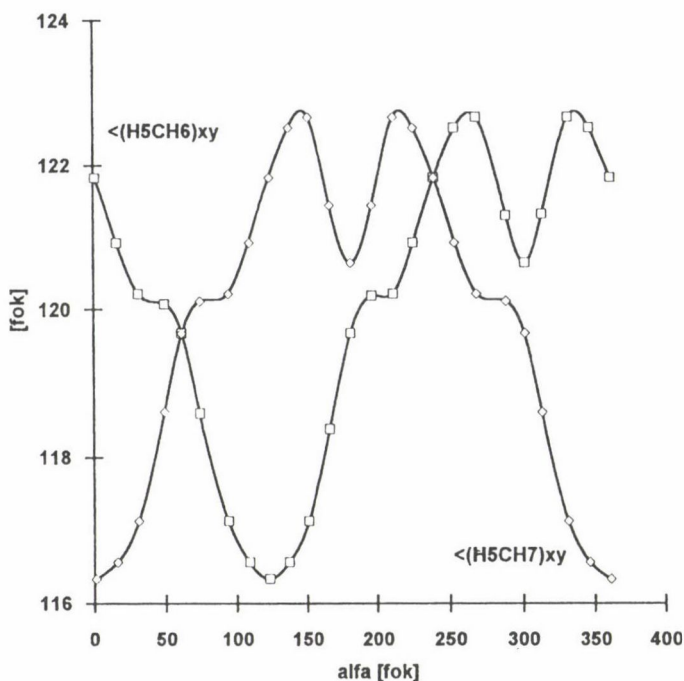


3a. ábra. Az r_{NH1} és az r_{NH2} kötéshosszak változása az α függvényében ($\tau=56,7^\circ$)



3b. ábra. Az $\angle NCH5$, az $\angle NCH6$ és az $\angle NCH7$ szögek változása az α függvényében ($\tau=56,7^\circ$)

3c. ábra. A H_5CH_6 és a H_5CH_7 szögek xy síkra való vetületei az α függvényében ($\tau=56,7^\circ$)



A metil-amin Hamilton operátorában két különböző típusú Coriolis csatolás van, forgási-belső rotációs és forgási-inverziós. A japán iskola (pl. [6]) Itoh transzformációs módszerét használta [14], amely csak a belső rotációs Coriolis csatolási tagot osztja szét a többi tag között. Kreglewski [15] a Hougen-Bunker-Johns közelítésből [16] kiindulva viszont csak az inverziós csatolási tagokat transzformálja el. Szalay [17], aki bizonyította a Hougen-Bunker-Johns módszer egyenértékűségét a Belső Tengely Módszerrel, felhívta a figyelmet arra, hogy lehetséges többféle Coriolis csatolási tag egyidejű eltranszformálása.

Kidolgoztunk egy olyan többlépéses transzformációt a metil-aminra, amely mindkét Coriolis csatolás tagjait eltranszformálja. Az első lépésben a molekulához rögzített koordináta-rendszert olyan mértékben fordítjuk el az x tengely körül, hogy a forgási-inverziós csatolási tagok nullává váljanak. Az elfordítási szög a τ koordináta explicit függvénye. Ez a lépés megfelel a Hougen-Bunker-Johns transzformációnak [15,16]. A második lépésbe Liu és Quade elképzelésének megfelelően [13] az együtthatókat α szerint Fourier sorba fejtettük. A sorok első tagjainak segítségével meghatároztunk egy újabb x tengely körüli elfordulási szöget. Ez a szög csak implicit módon függ a τ koordinátától. A harmadik lépésben végrehajtottuk ezt az újabb elfordítást az x tengely

körül, majd a negyedik lépésben a tagokat átcsoportosítottuk. A harmadik és a negyedik lépés felel meg az Itoh féle transzformációnak [14]. A belső tengely rendszerben megadott Hamilton operátorban nincsenek explicit formában Coriolis csatolási tagok, viszont a transzformációval kapott új együtthatók erősen τ és α függőek. A belső rotációs tag pedig k kvantumszám függővé vált, amely összhangban van a kísérleti spektrumok szerkezetével. A forgási-belső rotációs-inverziós (RIRI) Hamilton operátor új alakja:

$$\begin{aligned} H_{\text{RIRI}} = & R_J(\alpha, \tau)J^2 + R_K(\alpha, \tau)J_z^2 + \Delta_{\text{as}}\{J_x^2 - J_y^2\} + d_t\{J_yJ_z + J_zJ_y\} + \\ & \frac{1}{2}\{J_\alpha + \rho(\alpha, \tau)J_z\}\mu_\alpha(\alpha, \tau)\{J_\alpha + \rho(\alpha, \tau)J_z\} + \frac{1}{2}V_3(\tau)\{1 - \cos 3\alpha\} + \\ & \frac{1}{2}J_\tau\mu_\tau(\alpha, \tau)J_\tau + V(\tau) \end{aligned}$$

ahol az öt rotációs együttható (R_J , R_K , Δ_{as} , d_t és ρ) és a két redukált tehetetlenségi nyomaték (μ_α és μ_τ) α -tól és τ -tól függ, sőt a belső rotáció gátja is függ τ -tól. Itt Δ_{as} a molekula a-szimmetriájához tartozik, ρ az energia szinteknek a belső rotációból eredő periodicitását adja meg, a d_t a metil csoport belső rotációs tengelye és a CN kötés által bezárt szöggel függ össze. A J , J_x , J_y , J_z , J_α és J_τ a megfelelő impulzusmomentum operátorok [7], az (x, y, z) rendszer itt már nem a kiindulási koordinátarendszer, hanem a belső tengely rendszer.

A sajátérték feladat megoldásához a Hamilton operátor együtthatóit és a μ_α -t α szerint (9 tagú) Fourier sorba fejtettük. Pl. R_J esetében:

$$R_J(\alpha, \tau) = R_{J,0}(\tau) + \sum_{n=1}^8 R_{J,n}(\tau) \cos(3n\alpha).$$

A belső rotációnak megfelelő rész Hamilton operátor:

$$H_{\text{IR}} = \frac{1}{2}\mu_{\alpha,0}(\tau)\{J_\alpha + \rho_0(\tau)J_z\}^2 + \frac{1}{2}V_3(\tau)\{1 - \cos 3\alpha\}.$$

A kvantumkémiai számításaink szerint a $V_3(\tau)$ majdnem a teljes vizsgált tartományban lineáris függvénye a τ -nak, és $\tau=0$ -nál értéke nulla. Ezt is figyelembe véve minden τ értéknél meghatározhatók a belső rotáció k kvantumszámtól függő sajátfüggvényei, amelyekkel képezhetők a rotációs együtthatók Fourier sorainak átlagai. Mint ismeretes, a $\langle \cos 3n\alpha \rangle$ átlagok is Fourier sorba fejthetők [18]:

$$\langle \cos 3n\alpha \rangle(\tau) = A_{3n,0}(\tau) + \sum_{m=1}^8 A_{3n,m}(\tau) \cos\left[\frac{2}{3}\pi n\rho_0(\tau)k\right],$$

ahol k a rotáció előjeles kvantumszáma, σ az torziós kvantumszám ($\sigma=0, \pm 1$). Az R_J rotációs konstans a nulladrendű Hamilton mátrixban az alábbi összeg τ koordináta szerinti átlagaként adódik:

$$R_J^0(\tau) = R_{J,0}(\tau) + \sum_{n=1}^8 R_{J,n}(\tau) A_{3n,0}(\tau),$$

a többi tag nulladrendben elhanyagolható, mert ezek magasabbrendű tagokba olvadnak be. A τ szerinti átlagképzéshez szükséges sajátfüggvényeket a következő inverziós probléma megoldásával kapjuk:

$$H_I = \frac{1}{2} J_\tau \mu_\tau(\tau) J_\tau + V(\tau).$$

A sajátérték-sajátfüggvény rendszert numerikusan, Numerov-Cooley módszerével [19] határoztuk meg.

Az átlagképzéshez ismerni kellene az inverziós és a belső rotációs potenciál-függvényeket. Viszont a metil-amin flexibilis geometriáját azért vizsgáljuk ilyen részletességgel, hogy a $V(\alpha, \tau)$ potenciálfelületet minél pontosabban tudjuk meghatározni. A kettős célt csak fokozatos közelítéssel érhetjük el. Az átlagképzéshez durvább modelleken alapuló potenciálfüggvényeket fogunk felhasználni.

Alap- és gerjesztett állapotú kísérleti átmenetekből meghatároztunk egy effektív potenciál-függvényt [7], amelynek gátmagassága 2081 cm^{-1} és a minimumhoz tartozó τ_e egyensúlyi érték $53,86^\circ$. A potenciál-függvény egy harmadik, r -rel jelölt paramétert is tartalmaz [20], amely a függvény alakját szabályozza. A számítások során a gát és a τ_e értékét változtatlanul tartottuk. Ha valami változás volt a rotációs együtthatókban (pl. a Coriolis korrekciókat változtattuk), az r paramétert úgy módosítottuk, hogy az $n=1 \leftarrow 0$ átmenetek v_0 értéke mindig $780,000 \text{ cm}^{-1}$ legyen. A BP86 módszerrel kapott valódi potenciál-függvény megfelelő értékei $1958,3 \text{ cm}^{-1}$ és $56,71^\circ$. A számított valódi potenciál-függvény gátja és a kísérleti értékekből meghatározott effektív gát közti különbség elsősorban a rezgési zéruspont energia (ZPE) τ függéséből ered [21]. Kiszámítottuk a (harmonikus) ZPE-ből adódó gátat is, erre $105,2 \text{ cm}^{-1}$ -t kaptunk. A kettő összege, $2063,7 \text{ cm}^{-1}$ jól közelíti a kísérleti effektív értéket. Viszont tapasztalatunk szerint a BP86 számítás egy kissé fölülbecsüli a τ_e egyensúlyi szöget. Kreglewski is meghatározta az effektív inverziós gátat [8], ő $1942,7 \text{ cm}^{-1}$ -t kapott a gátra és $54,3^\circ$ -t a τ_e szögre. Az itt közölt eredményeket a [7] közlemény adataival számítottuk, de nincs nagy eltérés, ha az alacsonyabb gátat használjuk.

A belső rotáció effektív gátjára, amely a $V_3(\tau)$ átlaga, három értéket érdemes figyelembe venni, $685,7 \text{ cm}^{-1}$ [6], 683 cm^{-1} [7] és $718,4 \text{ cm}^{-1}$ [8]. A BP86 számítás kö-

körülbelül 100 cm⁻¹-el fölülbecsli ezeket az értékeket. A V₃(τ) függvény iránytangensét a második értéknek megfelelően állapítottuk meg.

Öt alapállapotú nulladrendű rotációs együtthatót határoztunk meg 157 MW (4,8-90 GHz) átmenetből [21], 78 MMW (120-250 és 350-470 GHz) átmenetből [22] és 857 FIR (5,9- 138 cm⁻¹) átmenetből [21] (l. 2. táblázatot).

A nagyfelbontású forgási spektrumokat leíró összefüggésekben, a rotációs együtthatókban a tehetetlenségi tenzor elemeinek Coriolis korrekciókkal módosított értékei szerepelnek. A Coriolis korrekciók a forgás és a rezgések kölcsönhatását veszik figyelembe a rotációs együtthatókban. A Coriolis korrekciókat általánosítani lehet, be is vezették a nagyamplitúdójú mozgások és a rezgések közti Coriolis korrekciókat (pl. [15]). A Coriolis korrekciók a tehetetlenségi tenzor elemeit módosítják:

$$I'_{ij} = I_{ij} - \sum_{s,m,n} \zeta_{sm}^{(i)} \zeta_{sn}^{(j)} Q_m Q_n,$$

ahol i,j=x, y, z, α, τ és ζ⁽ⁱ⁾ az i-edik tengelyhez tartozó zeta matrix (pl. [15]).

Ezeket a korrekciókat kevésbé pontos analiziseknél vagy kissé nagyobb molekuláknál el szokták hanyagolni. Mi nem hanyagolhatjuk el, jelentősnek bizonyultak a Coriolis korrekciók a rotációs együtthatók értékeinek kialakításában. Metil-aminra Iijima számított korrekciókat [24], harmonikus közelítésben. Az általunk számított erőállandó rendszer és az ebből meghatározott Coriolis korrekciók pontosabb értékek, de ezek is harmonikus közelítésűek. A Coriolis korrekciók számítására Iijima módszerét használtuk. Iijima és Tsuchiya [25] megpróbált rezgési korrekciókat is számítani metil-aminra, de a főtengely rendszerre megadott kifejezéseik esetünkben nem használhatóak.

2. táblázat

Az észlelt és a számított rotációs együtthatók

	észlelt	számított ^a	észl.-szám.
R _J (MHz)	22169,39	22140,57	28,82
R _K (MHz)	80986,40	80685,03	301,37
Δ _{as} (MHz)	460,51	464,26	18,93
d _t (MHz) ^{b,c}	0,00	0,00	0,00
ρ	0,64973	0,64658	0,00315

^a ahol I_{xx}^{Cor} = 0,0779, I_{yy}^{Cor} = 0,0893, I_{zz}^{Cor} = 0,0355 és I_{yz}^{Cor} = -0,0170 a kiindulási koordinátarendszerben

^b alapállapotban ez az érték nulla; ^c χ_o = 2,5473°

A kísérleti és a számított rotációs együtthatók a 2. táblázatban vannak összegyűjtve. Összehasonlítva a kísérleti adatokból meghatározott rotációs együtthatókat a megfelelő számított értékekkel kielégítő egyezést találtunk. A Coriolis korrekcióval kiegészített BP86 geometria alábecsli a rotációs együtthatókat. Feltevésünk szerint a rezgési korrekciók figyelembe vétele csökkenteni fogja ezt az eltérést. Úgy véljük, ezzel bizonyítottuk, hogy a BP86 módszerrel meghatározott geometriai paraméter-függvények hűen írják le a molekula tényleges térszerkezetét, annak változását az inverzió és a belső rotáció során. Elfogadva ezeket az értékeket és kiegészítve rezgési és Coriolis korrekciókkal, lehetővé válik az effektív inverziós-belső rotációs potenciálfelület pontosabb meghatározása a kísérleti átmenetekből. A potenciálfelületet ugyanis még nem tudjuk olyan hűen számítani, mint a geometriát.

A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapnak a téma anyagi támogatásáért (T014975).

Összefoglalás

Meghatároztuk a metil-amin flexibilis térszerkezetét az inverzió és a belső rotáció függvényeként, a Becke-Perdew (BP86) sűrűség funkcionál módszerrel, 6-311G(d) bázissal. A kiszámított 15 geometriai paraméter-felület megbízhatóságát öt kísérleti rotációs együtthatóval próbáltuk ki, amelyeket alapállapotú átmenetekből határoztak meg. Amikor az összehasonlításhoz a flexibilis térszerkezetből meghatároztuk a rotációs együtthatókat, figyelembe vettük az inverzió és a belső rotáció átlagoló hatását. Coriolis korrekciót is alkalmaztunk. Az eredmények kielégítően egyeznek a megfelelő kísérleti értékekkel.

Summary

The flexible geometry of the methylamine as a function of the inversion and the internal rotation was derived by the Becke-Perdew (BP86) density functional method with 6-311G(d) basis set. The reliability of the calculated 15 geometry parameter surfaces was tested by five empirical rotational coefficients determined from ground state transitions. At the calculation of the rotational coefficients from the flexible geometry for the comparison, the averaging effects of the inversion and the internal rotation were taken into account. We also applied a Coriolis correction. The results show reasonable agreement with the corresponding experimental values.

Irodalom

1. Bunker, P.R.: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, N.Y., 1979
2. Bunker, P.R., Stone, J.M.R.: *J.Mol.Spectr.* 41, 310 (1972)
3. Bunker, P.R., Landsberg, B.M.: *J.Mol.Spectr.* 67, 374 (1977)
4. Hoy, A.R., Bunker, P.R.: *J.Mol.Spectr.* 52, 439 (1974)
5. Herschbach, D.R., Laurie, V.W.: *J.Chem.Phys.* 37, 1668 (1962)
6. Takagi, K., Kojima, T.: *J.Phys.Soc.Japan* 30, 1145 (1971)
7. Sztraka, L.: *Acta Chim. Hung.* 124, 865 (1987)

8. **Kreglewski, M.**: J.Mol.Spectr. *133*, 10 (1989)
9. **Csonka, G.I., Sztraka, L.**: Chem.Phys.Letters *233*, 611 (1995)
10. **Becke, A.D.**: Phys.Rev. *A38*, 3098 (1988)
11. **Perdew, J.P.**: Phys.Rev. *B33*, 8822 (1986)
12. **Lin, C.C., Swalen, L.B.**: Rev.Mod.Phys. *31*, 841 (1959)
13. **Liu, M., Quade, C.R.**: J.Mol.Spectr. *146*, 238 (1991)
14. **Itoh, T.**: J.Phys.Soc.Japan *11*, 264 (1956)
15. **Kreglewski, M.**: J.Mol.Spectr. *72*, 1 (1978)
16. **Hougen, J.T., Bunker, P.R., Johns, J.W.C.**: J.Mol.Spectr. *34*, 136 (1970)
17. **Szalay, V.**: J.Mol.Spectr. *102*, 13 (1983)
18. **Sztraka, L.**: Acta Phys.Hung. *55*, 135 (1984)
19. **Cooley, J.W.**: Math.Comp. *15*, 363 (1961)
20. **Coon, J.B., Naugle, N.W., McKenzie, R.D.**: J.Mol.Spectr. *20*, 107 (1966)
21. **Špirko, V.**: J. Mol. Spectr. *101*, 30 (1983)
22. **Ohashi, N.** et al.: J.Mol.Spectr. *12*, 443 (1987)
23. **Kreglewski, M., Wlodarczak, G.**: J.Mol.Spectr. *156*, 383 (1992)
24. **Iijima, T.**: Bull.Chem.Soc.Japan *59*, 853 (1986)
25. **Iijima, T., Tsuchiya, S.**: J.Mol.Spectr. *44*, 88 (1972)

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

A SZILÁRD ÜVEG MINT SAJÁTOS ELEKTROLIT

BOKSAY ZOLTÁN

Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszéke
H-1518 Budapest 112, Pf. 32.

Az üveg eredete történelem előtti idők homályába vész; készítésének módját az emberiség bizonyíthatóan legalább hétezer év óta ismeri. Amit a régészek találtak, és amit közönséges üvegnek mondunk, több oxidból összetett, minden tekintetben izotrop szilárd anyag. Komponenseinek aránya széles határok között kontinuusan változtatható. A legfőbb komponense a szilícium-dioxid, valamilyen alkáli-oxidot mindig tartalmaz. Kvarc megolvasztásával először Gaudin 1839-ben kapott (átlátszó) üveget, amiben már nem volt alkáli-oxid. Ettől kezdve az 'üveg' nem csupán egy bizonyos anyagfajta, hanem mindinkább egy állapot legfontosabb megtestesítőjét is jelenti. Ilyen értelemben az üveg az összetételtől függetlenül valamilyen olvadék túlhűtésével, kristályosodás nélkül keletkező szilárd anyag, melynek szerkezete az olvadékéhoz hasonló. Ebben különbözik egyéb, hasonlóan nem kristályos anyagoktól. A szakirodalom azonban a definíció ellenére sok minden mást (fémes üveg, plexiüveg, szol-gél üveg stb.) üvegnek nevez. E tanulmányban ilyen anyagokkal nem foglalkozunk; az üveg elnevezést következetesen a szűkebb jelentésnek megfelelően és anyagnévként használjuk. Üvegeink szerkezetére egységesen jellemző, hogy kovalens kötésre képes atomjai (pl.: O-, Si-, B-atomok) térhálót alkotnak, melynek egyes csoportjai negatív töltést viselnek; a kationok (pl.: Na^+ , Ca^{2+}) a hálózat üregeiben helyezkednek el. Vannak elemek (pl. Al), melyek atomjai a körülményektől függően a hálózatba épülnek be, vagy kationként az üregekbe kerülnek.

Az üveg egyaránt tekinthető dielektrikumnak és vezetőnek. Míg közönséges hőmérsékleten szigetelőnek is használható, magasabb hőmérsékleten viszont inkább elektrolitként viselkedik. Az üveg tehát a szilárd elektrolitok közé tartozik. Konduktivitása olyan anyagi állandó, mely jelentősen függ a hőmérséklettől és az üveg összetételétől, azon kívül az üveg előéletétől, az alkalmazott térerősségnek a nagyságától és – váltófeszültség esetén – a frekvenciától is függhet. Az Ohm-törvényt kb. 10^6 V/cm

térerősségig követi. Meghatározó jelentőségű a hőfokfüggése, melyet Arrhenius-típusú egyenlettel lehet leírni. Az összefüggés exponenciális alakban:

$$\kappa = A \exp(-E / RT), \quad (1)$$

ahol κ a konduktivitás (fajlagos vezetés), A a preexponenciális faktor, E pedig egy aktiválási energiaként értelmezett mennyiség; dimenziója moláris energia. A konduktivitás sok más anyagi állandóval, a vezetés jelensége pedig sok más jelenséggel hozható szoros kapcsolatba. Az üveg konduktivitása és a töltéshordozó öndiffúziós állandója között általános összefüggés áll fenn, amit Nernst-Einstein-egyenletként [1, 2] ismerünk:

$$D = \kappa f RT / z F^2, \quad (2)$$

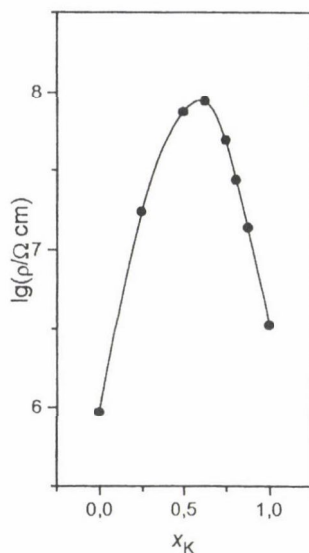
ahol D a diffúzióállandó, z a töltéshordozó töltésszáma és végül f ($f \leq 1$) az ún. korrelációs faktor¹ [3].

Az üvegben a töltéshordozó általában egyértékű, ritkábban többértékű fémion, de lehet proton, elektron vagy anion is. A protonvezetés mindenek előtt a tökéletlenül olvasztott borát- és foszfátüvegekben lehet számottevő, szilikátüvegekben a felületi rétegben juthat szerephez. Elektronvezetést tételezünk fel, amikor az üvegen elektromos átütés történik. Különböző, ha elektronvezető üveg előállítás a cél, komponensként oxidációs számát könnyen változtató fém oxidját kell bevinnünk az üvegbe. Valamilyen alkáli-halogenidet tartalmazó anionvezető üvegek egyelőre kurióznak számítanak. Tisztázni való probléma a kationvezető üvegek területén is bőven van, ezért a továbbiakban a megfontolásait ezekre az üvegekre korlátozzuk.

Az üveg vezetésére vonatkozó ismereteink állása az irodalom tükrében nem teljesen kielégítő, főleg a jelen időszak mulasztása folytán. A Nernst-Einstein-egyenletet [1, 2] több mint 100 éve ismerjük, a hőfokfüggést Rasch és Hinrichsen [4] 1908-ban publikálta. Az összetételtől való függés módszeres vizsgálatát Gehlhoff és Thomas [5] 1925-ben kezdte el. Ők fedezték fel az elegyüveg-effektust is, vagyis azt a jelenséget, hogy ha egy bizonyos töltéshordozót az üvegben fokozatosan egy másikkal helyettesítjük, a rezisztivitás bizonyos összetételig nő, azon túl csökken. Az effektust az 1. ábra egy nátriumot és káliumot tartalmazó üvegsorozaton, 300 °C-on kapott mérési eredményekkel illusztrálja.

¹ A korrelációs faktor értéke akkor kisebb 1-nél, ha a diffundáló ion (atom, vagy molekula) egy-mást követő elmozdulásainak irányát nem teljesen a véletlen határozza meg. Miután egy ion pl egy vakancia közreműködésével átkerült egy szomszédos helyre, a visszalépésnek a legnagyobb, és az egyenes irányú továbbjutásnak a legkisebb a valószínűsége. A korrelációs faktort ismert szerkezetű kristályokra gondos számításokkal határozták meg. Üveg esetében csak kísérleti adatok és vitatható modelleken végzett számítások eredményei állnak rendelkezésünkre.

1. ábra. MgO-ot és BaO-ot tartalmazó nátrium-kálium-szilikát elegyüvegsorozat 300 °C-on mért konduktivitásának logaritmususa a káliumion móltörtjének a függvényében [6, 6a]



A jelenségek és empirikus összefüggések felderítése sikeresen folytatódott a harmincas és a negyvenes években. Tulajdonképpen minden feltétele megvolt annak, hogy közös erőfeszítéssel valamilyen átfogó értelmezés szülessék meg és fogadtassék el. Nem így történt - inkább szubjektív, mint objektív okok miatt.

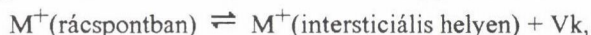
Míg az elektrolitoldatok és ionrácsos kristályok elektromos tulajdonságainak irodalma elég gazdag monográfiákban, ugyanez nem mondható el az üveg elektromos tulajdonságairól. Ez a körülmény rendkívül sajnálatos, mert az üveg sokkal jobban különbözik az oldatoktól és a kristályoktól, semhogy az utóbbiakra vonatkozó eredmények alapos kritika nélkül adaptálhatók lennének az üvegre.

Így sokra kell értékelnünk azoknak a szerzőknek a törekvéseit, akik valamilyen koncepció alapján megkísérelték rendezni és értelmezni a tapasztalatokat. Ebben a vonatkozásban elsőnek kell megemlítenünk Stevels munkáját [7], mely 1948-ban jelent meg a „Monographs on the progress of research in Holland during the war” sorozatban. Mazurin Elekricseszkije szvojsztva sztyekla c. munkája [8] 1962-ben jelent meg. Négy évvel később adta ki az Akadémiai Kiadó „A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai” c. monográfiát [9]. Owen [10] az üvegek elektromos vezetéséről és a dielektromos relaxációról, Frischat [11] a diffúzióról foglalta össze az 1963-ig ill. 1975-ig publikált eredményeket. Az ICG (International Commission on Glass) és az Academic Press nagy közös vállalkozásban készülő Glass Science and Technology sorozat Electrical Properties c. 4. kötete még nem jutott el hozzánk, holott a szerkesztő már 1991 szeptemberében jelezte a megjelenését. Az újabb (de nem egészen új) eredmények tekintetében jobb híján M.D. Ingram [12] Ionic Conductivity c. összefoglaló cikkére lehet hivatkozni.

E tanulmány további részében egyfelől az üveg, másfelől az elektrolitoldat és az ionkristály közötti hasonlóságok, de legfőképpen a különbségek bemutatásának szándékával válogatott témák kerülnek sorra.

A diffúzió és az elektromos vezetés aktiválási energiája

Az elmélet szerint, melyet az ionos kristályokra dolgoztak ki, az ionos vezetésnek az a elengedhetetlen, de nem egyedüli feltétele, hogy a rácsban legyen intersticiális ion illetőleg üres hely, azaz vakancia. Ezek úgy jöhetnek létre, hogy egy helyét elhagyni képes ion vagy a rácsközi térbe ékelődik, vagy a felületre távozik. Az előbbi esetet véve, akkor az egyensúlyra vezető folyamat az alábbi egyenlettel írható le



ahol M^+ jelöli a fémiont, V_k a vakanciát. A termodinamika szerint egyensúlyban

$$c_v^2 / c = \exp(\Delta S^0 / R) \cdot \exp(\Delta H^0 / RT), \quad (3)$$

ahol c ill. c_v a rácspontban lévő ionok ill. a vakanciák koncentrációja, ΔS^0 és ΔH^0 a folyamat standard entrópiája ill. -entalpiája [7, 9]. Mivel c konstansnak vehető,

$$c_v \sim \exp(\Delta H^0 / 2RT). \quad (4)$$

A vakanciamechanizmus szerint a fajlagos vezetés arányos a vakanciák koncentrációjával és egy exponenciális faktorial, mely a vezetés aktiválási energiáját (E_a) tartalmazza:

$$\kappa \sim c_v \cdot \exp(-E_a / RT),$$

$$\kappa \sim \exp(-\Delta H^0 / 2RT) \cdot \exp(-E_a / RT) = \exp[-(0,5\Delta H^0 + E_a) / RT]. \quad (5)$$

Eszerint az empirikus (a hőfokfüggésből meghatározható) aktiválási energia (E) vakanciaképződés entalpiájának a felét is magába foglalja a vezetés tulajdonképpeni aktiválási energiája mellett:

$$E = 0,5\Delta H^0 + E_a. \quad (6)$$

Pusztán az elektromos vezetés hőfokfüggésének a mérése alapján ez a két összetevő nem választható el egymástól.

Az elektromos vezetés és a diffúzió aktiválási energiájának meg kell egyeznie, máskülönben a Nernst-Einstein-egyenlet elvesztené érvényességét [13]. Ennek az érvnek a sajátos körülmények folytán nagyobb a súlya, mint a kísérleti adatok egyezésének vagy különbözőségének. A vezetés és a diffúzió aktiválási energiája között kisebb-nagyobb eltérés szinte várható, tekintettel arra, hogy más hatásoknak van kitéve a minta a konduktivitás és más a diffúzióállandó meghatározása közben. Fogadjuk el az 1 egyenlet igaznak. κ behelyettesítésével azt kapjuk, hogy

$$D = Af (RT / zF^2) \exp(-E / RT). \quad (7)$$

A kapott egyenletben az a figyelemre méltó, hogy a diffúzióállandó mind T -vel, mind az exponenciális faktorial arányos, ugyanúgy mint ahogy a reakciósebességi állandó az Eyring–Polányi-féle elmélet szerint. Az egyező aktiválási energia arra utal, hogy a vezetésben és a diffúzióban azonosak az elemi folyamatok az üvegben.

A kísérleti bizonytalanságok ellenére² sikerült megállapítani, hogy a Nernst-Einstein-egyenletben szereplő korrelációs faktor üvegek esetében – az anomáliát mutató elegyüvegeket leszámítva (erre később visszatérünk) – mindig kisebb 1-nél [3]. Ezt az eredményt úgy értelmezik, hogy az üvegben az áramot nem valamilyen „szabad” ionok vezetik.

Az Ohm-törvény érvényessége

Olyan izotrop rendszerben, mint amilyen az üveg, a diffundáló ion szempontjából valamennyi irány teljesen egyenértékű. Viszont elektromos tér jelenléte a kationok elmozdulását a tér irányában kissé elősegíti, az ellenkező irányú mozgást nehezíti [7, 9]. A segítség mértékét egy $\exp(\mathcal{E}ed/2kT)$ alakú faktor fejezi ki, az akadályozást pedig $\exp(-\mathcal{E}ed/2kT)$, ahol \mathcal{E} az elektromos erőter, d két egyensúlyi helyzet közötti távolság, azaz az „ugrás” távolsága, e az elemi töltés és k a Boltzmann-állandó. Az elektromos áramsűrűség (i) az ellentétes irányokba történő ugrások számának különbségétől függ. Ha az exponenciálisok argumentuma abszolút értékben kicsi ($\mathcal{E}ed/2kT \ll 1$), a különbség igen egyszerű alakot ölt, és kiadódik, hogy az áramsűrűség arányos a térerővel – egyezésben az Ohm-törvénnyel:

$$i \sim \mathcal{E}ed/kT \quad (8)$$

Bizonyos térerősségek felett a törvénytől eltérés mutatkozik, és az egyszerű arányosságot exponenciális jellegű függés váltja fel. A mértéket illetően azonban a kísérlet és az elemélet között van bizonyos diszkrepancia, ami jelenleg sincs megnyugtatóan megoldva. Az olvasó a probléma kimerítőbb tárgyalását a hivatkozott monográfiában [9] találja meg.

Az üveg elektromos polarizációja

Régebbi tapasztalat az, hogy az üveg dielektrikumként viselkedik (lásd a leideni palack felfedezését és működését), mint az, hogy vezeti az elektromos áramot [7, 9]. Ideálisnak az olyan dielektrikumot tekinthetjük, melyben a külső elektromos tér megszűnésekor a rugalmas erők minden elektromos töltésű részecskét (elektront, iont) késedelem nélkül visszatérítenek eredeti helyükre. Az üveg nem ilyen. A reális

² A vizsgálatok eltérő körülményeire vonatkozó megjegyzés főleg a régebben végzett mérésekre, tehát az eredmények zömére érvényes. A Chemle-módszerrel a konduktivitást és diffúzióállandót egyazon mintán egyidejűleg kapott adatokból számítják. [14].

dielektrikum, tehát az üveg is, abban különbözik az ideálistól, hogy benne olyan elmozdulások is történnek, amikor a részecskék a térerősségtől is befolyásolva, valamilyen (lokális erőktől származó) potenciálgáton keresztül jutnak egyik potenciálgödörből egy másikba. A tárgyalásunkat olyan folyamatokra szűkítjük le, amelyekben az üveg ionjai változtatják a helyüket. Mind a kimozdulás, mind a visszatérés csak úgy lehetséges, hogy az ion szert tesz a potenciálgát legyőzéséhez szükséges energiára (ahhoz a tér munkája önmagában nem elegendő, hozzájárulása csekély). Annak a valószínűsége, hogy egy ilyen helyváltoztatás egységnyi idő alatt bekövetkezzék, arányos egy $\exp(-E_a/RT)$ faktoral, melyben E_a itt is az aktiválási energiát jelenti. A mondott valószínűségnek a reciproka azzal az átlagos idővel egyenlő, mely két ugrás között telik el. Ez az idő a folyamat relaxációs ideje [7, 9], értelemszerűen független a vezető ionok koncentrációjától:

$$\tau = B \cdot \exp(E_a/RT), \quad (9)$$

ahol B állandó. Az üveg dielektromos viselkedésének van néhány különossége, mely akkor tűnik ki világosan, ha a kontraszt kedvéért egy egyszerű modellel vetjük össze. Tekintsünk tehát egy síkkondenzátort, melynek dielektrikumában csak a kationok képesek mozogni, és pedig úgy, hogy mindegyik két, egymástól potenciálgáttal elválasztott hely között oszcillálhat. Ha nincs jelen külső elektromos tér, a két helyet – nevezzük jobb és bal oldalinak – az ionok egyenlő számban népesítik be. Állandó feszültséget kapcsolva a kondenzátorra, polarizáció alakul ki, mely egy határértékhez tart az időben. Miután ez az állapot létrejött, az ionok oszcillációja ugyan nem szűnik meg (egy dt idő alatt ugyanannyi ion lép át a jobb oldali helyről a bal oldaliba, mint amennyi a balból a jobbra), de a helyek betöltöttsége nem azonos; ahol az elektromos potenciál kisebb, ott több az ion. Változó tér esetén határérték nem alakul ki, és a polarizáció mindig késésben van a külső változásokhoz képest. Ez a fáziskésés okozza, hogy a folyamat nem reverzibilis, következésképpen a folyamat alatt hő fejlődik. Erre utalva a fáziskésés szinuszt veszteségi tényezőnek (dielektromos veszteségnek) mondják és általában ε'' -vel jelölik. (Ha a veszteség másik két fajtájától, a deformációtól és vibrációtól való megkülönböztetés szükséges, a szóban forgó veszteséget migrációsnek mondjuk.)

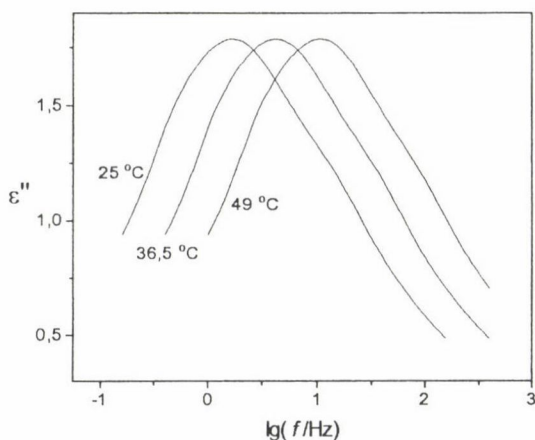
A dielektromos veszteség függ a frekvenciától és az E_a/T hányadostól. A zérus frekvencia mint extrém eset azt jelenti, hogy a térerősség az időben változatlan, a polarizáció elérte a határértéket; nincs folyamat, és hőeffektus sincs. Ez az egyik véglet, a másikat a nagy – elvileg végtelen – frekvenciájú váltófeszültség képviseli. Ha igen nagy a frekvencia, az irányváltások sűrűn követik egymást. Ezért nincs idő arra, hogy az egyenletes eloszlástól lényeges eltérés alakuljon ki. Az elektromos tér mind a két irányba a legtöbb iont képes megmozgatni, ami jelentős hőfejlődést eredményez. A végtelen frekvenciára extrapolált érték a hőfejlődésben a maximumot jelenti. Ugyanakkor – erre

is rá kell mutatnunk – a dielektromos veszteség a zérushoz tart, mert a fáziskésés nem lehet nagyobb egy teljes periódusnál, ami időre átszámítva a rezgésidőnek felel meg. Az pedig a végtelen frekvencia esetén zérus. A dielektrikum térfogategységében fejlődő hő (rövidebben és pontosabban: a teljesítménysűrűség) a körfrekvenciától (ω) és a dielektromos veszteségtől az alábbi módon függ:

$$Q = (1 / 8 \pi) \mathcal{E}_0^2 \omega \varepsilon'' \quad (10)$$

ahol \mathcal{E}_0 a váltófeszültség amplitúdójának a négyzete.

Az üveg dielektromos vesztesége, mely mind a zérus, mind a végtelen frekvenciánál nulla, valamilyen frekvenciánál – mely az elmélet szerint a leggyakoribb relaxációs idő reciproka – maximumot mutat. Az üveg dielektromos viselkedése formálisan, de csak formálisan, a poláris molekulákból álló dielektrikumokéhoz hasonló. Azokban a polarizáció akkor lesz maximális, amikor valamennyi molekula beállt már a tér irányába. Az üvegben viszont nincsenek poláris molekulák. Charlesnak [15] meglehetősen irreális az az elképzelése, hogy az üvegben egy terminális oxigénion ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$) és egy alkáli ion dipólust képez, mely úgy követi a tér irányának a változásait, hogy a kation félig-meddig körüljárja az oxigéniont.. A NaCl és a hozzá hasonló ionrácsos kristályok sem viselkednek egészen úgy, mint az üveg. Bennük a dielektromos veszteség a frekvencia csökkenésével nem tart zérushoz [16]. Érthető, hiszen a vakancia (szilárdtest-fizikában: defektus) vagy az intersticiális ion nem csak két hely között oszcillálhat, hanem (statikus térben) bármekkora távolságra eljuthat a kristályon belül.



2. ábra. Egy 6,9 % Li_2O -ot tartalmazó lítium-borosilikát-üveg dielektromos vesztesége mint a frekvencia logaritmusának függvénye különböző hőmérsékleteken [17]

A 2. ábra ε'' -t a frekvencia logaritmusának függvényében ábrázolja. három különböző hőmérsékleten [17]. A hőmérséklet növelésének hatására a dielektromos veszteség maximuma a nagyobb frekvenciák felé tolódik el. A görbéknek azonban sem az alakja, sem a maximum nagyság nem változik, és ez az üvegek tipikus

viselkedésének felel meg (a kivételekkel nem foglalkozunk), A görbék alakja a relaxációs idő eloszlását tükrözi, eltolódásából a relaxációs folyamat aktiválási energiája számítható ki. A polarizációs (relaxációs) folyamat aktiválási energiája nagyon jól megegyezik az elektromos vezetés aktiválási energiájával, ami elgondolkodásra kell, hogy készteszen.

$$E(\text{vezetés})=E_a(\text{relaxáció}) \quad (11)$$

$$0,5\Delta H^0+E_a(\text{vezetés})=E_a(\text{relaxáció})$$

Ha a két folyamatban azonosak az elemi lépések az aktiválási energiájukkal együtt, úgy

$$\Delta H^0=0. \quad (12)$$

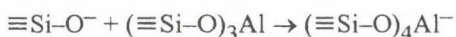
Ez annyit jelentene, hogy a vakanciáknak vagy intersticiális ionoknak – bármilyen vezetést is tételezünk fel – nem kell keletkezniük, mert vannak. Koncentrációjuk állandó, a hőmérséklettől gyakorlatilag független. A következtetés helyességét az is jelzi, hogy a görbék alatti terület, amit a töltéshordozók koncentrációjával arányosnak tartanak, nem változik a hőmérséklettel.

$$c_v=\text{konst.} \quad (13)$$

Így hát a kiindulási feltétel (felső tétel, premissza) is igaz. Érdekes még Tomandl [18] megállapítását is idézni, mely szerint az aktiválási energia állandósága a relaxációs idők teljes spektrumára érvényes. Mindezeket összefoglalva, azt mondhatjuk, hogy (bizonyos kivételt képező üvegek körétől eltekintve) széles hőmérsékleti tartományban 1) a vakanciák, ill. a vezető ionok koncentrációja állandó, 2) az egyenáramú vezetésben és a dielektromos (migrációs) relaxációban azonosak az elemi folyamatok és 3) a különböző relaxációs idejű folyamatok a preexponenciális faktorban térnek el egymástól.

Összetétel-függés az egyféle vezető ionot tartalmazó rendszerekben

Binér alkáli-szilikát üvegekben az alkáli-oxid mol%-ának növelésével nő a konduktivitás és csökken a vezetés aktiválási energiája. Ha egy alkáli-szilikátból kiindulva az alkáli-oxidot valamilyen két- vagy többértékű elem oxidjával helyettesítjük, a konduktivitás mindig csökken; ha pedig a szilícium-dioxidot helyettesítjük, változatos eredményeket kapunk. A SiO_2 -ot pl. alumínium-oxiddal helyettesítve egy nátrium-szilikát-üvegben, a konduktivitás addig nő, amíg a Na_2O és az Al_2O_3 mól%-a meg nem egyezik, azon túl csökken. Ugyanannál az összetételnél az aktiválási energiának minimuma van. Az értelmezésben az irodalom meglehetősen egységes: abból indulnak ki, hogy a helyettesítés következtében a szilikácion-csoportok rovására megnő az egyszeres negatív töltésű alumínium-oxigén tetraéderek koncentrációja. Ez a tetraéder az alábbi módon származtatható le a szilikátanion-csoport megkötésével:

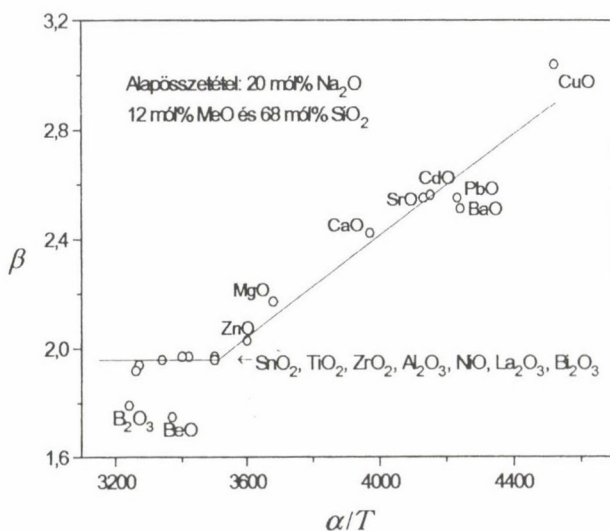


Ha szabad szilikátanion-csoportok már nincsenek az üvegben, a további helyettesítéssel bevitt alumínium hatos koordinációjú lesz és a váz üregeiben helyezkedik el. Míg a szilikátanionban a negatív töltés egyetlen oxigénatomra koncentrálódik, addig az alumínium-oxigén tetraéderben négy oxigénatomon oszlik meg. Egyéb kedvező szerkezeti változások mellett ez a körülmény növeli meg a nátriumionok mozgékony-ságát. A hatos koordinációjú alumíniumion az ionvándorlás útját eltorlaszolja, ami a konduktivitás csökkenéséhez vezet.

Ha a $\text{Na}_2\text{O-MeO-SiO}_2$ rendszerben a komponensek mol%-át tartjuk állandó értéken és az üvegek csak a helyettesítő oxidok minőségében különböznek, a preexponenciális faktor és az aktiválási energia tekintetében az üvegek nagyjából két csoportba sorol-hatók. Vannak olyan üvegek, amelyek preexponenciális faktora közel azonos és értékét az üvegek nátrium-oxid-tartalma határozza meg (mely egyébként egy sorozaton belül konstans). Ebben a csoportban az aktiválási energia az egyes üvegekben eltérő, de a különbségek nem nagyok. A másik csoportban a preexponenciális faktor logaritmusa és az aktiválási energia között lineáris összefüggés áll fenn. A két csoport megkülön-böztetését és összevetését szolgálja a 3. ábra (a 19. hivatkozás adataiból), amely a könnyebben kezelhető logaritmikus egyenlet

$$\lg \kappa = -\frac{\alpha}{T} + \beta \quad (14)$$

két konstansát tünteti fel egymás függvényében. Kisméretű kationokat (Zn^{2+} , Ni^{2+} , stb.) tartalmazó üvegek általában az első csoportba tartoznak, de ha MeO mól%-át növeljük, az üveg átkerülhet a második csoportba. (Pl. a 4 mól% MeO tartalmú sorozatban a MgO az első, a 16 mól%-os sorozatban, a második 4 mól% MeO tartalmú



3. ábra. A konduktivitás hőfok-függésének állandói (lásd a 14. egyenletet) egymás függvényében ábrázolva. Az üveg-sorozat általános össze-tétele 24 mól% Na_2O , 8 mól% MeO, 68 mól% SiO_2 . Egyes üvegekben a kétértékű fémek oxidja egyen-értékű más oxiddal van helyet-tesítve

csoportba. (Pl. a 4 mól% MeO tartalmú sorozatban a MgO az első, a 16 mól%-os sorozatban a második 4 mól% MeO tartalmú sorozatban a MgO az első, a 16 mól%-os sorozatban a második csoportba tartozik.) Ebbe a rendszerbe beilleszthetők olyan $\text{Na}_2\text{O-M}_n\text{O}_m\text{-SiO}_2$ összetételű üvegek is, melyek a fentiekből úgy vezethetők le, hogy a kétértékű elem oxidját ekvivalens mennyiségű M_nO_m helyettesíti.

A káliumüvegek az analóg nátriumüvegektől főleg abban térnek el, hogy a preexponenciális faktoruk kb. fél nagyságrenddel kisebb [20]. Ha pedig a lítium-üvegeket viszonyítjuk a nátrium-üvegekhez, az a feltűnő, hogy rájuk a második csoportra jellemző viselkedés általánosan érvényesül; az aktiválási energia (és α) pedig valamivel nagyobb [21], mint a nátriumüvegekben.

Amikor egy ion helyét elhagyja és egy másik helyre ugrik át, a koordinációs szférájának valamelyik tágabb részén kell átjutnia (számuk általában 2, ritkán 1 vagy 3). Merev és kifeszített szerkezetekben, mint amilyen a kvarcüvegé vagy aluminoszilikátoké, ez a rés viszonylag tág is lehet. Lágyabb szerkezetekben a résnek kisebb méretet, de ugyanakkor tágul és összeháródó képességet is kell tulajdonítanunk. Ilyen lágy szerkezetben a ion a környezetének csak az aktív közreműködése esetén változtathatja helyét. Az aktiválási energia tehát a környezet deformációjához szükséges energiát is tartalmazza (ez az alapgondolat Andersontól és Stuarttól [43] származik). Fontos körülmény, hogy amikor a rés a legjobban össze van húzódva, a környező csoportok elhelyezkedésében nem lehet nagy változatosság. A kitágult állapot viszont sokféleképpen valósulhat meg, ami azt jelenti, hogy a tágulás entrópiánövekedéssel jár. Mivel az utóbbi a preexponenciális faktorban jelentkezik, nagyobb aktiválási energiával nagyobb A ($\beta = \lg A$) jár együtt. Ezt a kapcsolatot figyelhetjük meg a Ca-, Sr-, Cd-, Ba- és Pb-tartalmú üvegek sorozatában.

Az alkálimentes üvegek nagy szigetelőképességükkel tűnnek ki. Az üveges szilícium-dioxidot határesetnek tekinthetjük. Konduktivitása a szennyező oxidok minőségétől és koncentrációjától függ. Többkomponensű alkálimentes üvegekben a vezetés szempontjából előtérbe kerülnek a kétértékű ionok. Diffúziójuk aktiválási energiája nagyjából kétszer akkora, mint az alkáliionoké [9].

Ha az összetétel kérdésében keressük a jellegzetes különbségeket az üveg és az elektrolitoldatok ill. az ionos kristályok között, azt kell megállapítanunk, hogy a kristályok erősen kötött szerkezete nem enged meg olyan összetételbeli változatosságot (jóformán az izomorf helyettesítés az egyedüli lehetőség), mint ami az üveges rendszerekben nehézség nélkül megvalósítható. Másfelől, az elektrolitoldatokkal ellentétben az üvegek komponensei közül csak néhánynak az ionja vesz részt a vezetésben, a többi viszont úgy módosíthatja a szerkezetet, hogy annak erős lesz a befolyása a vezetésre. Jelenléte vagy távolléte a vezető ion mozgékonyágában több nagyságrend változást okozhat.

A múltba visszapiillantva, semmi meglepő nincs viszont abban, hogy a módszeres vizsgálatok első évtizedeiben az üvegre olyan fogalmat kíséreltek meg alkalmazni, mint pl. a moláris elektromos vezetés (ekvivalens vezetőképesség), ami egykor az elektrolit-oldatok elméletében jelentős szerephez jutott. A nátrium-borát-üvegekben ez a fizikai mennyiség 200-300 °C-on csak 10^{-3} mol/dm³ nátriumion-koncentrációig bizonyult többé-kevébé állandónak, 10^{-3} és 10^{-2} mol/dm³ között pedig nem is csekély mértékben, 3 nagyságrendet nő (és nem csökken, mint az oldatokban!) [22]. A tudományos eredményekben termékeny leningrádi iskolára később is erősen hatott az üveg és az elektrolitoldat közötti analógia és annak szellemében a vezetést következetesen úgy értelmezték, hogy az üvegben az ún. ionogén csoportok disszociációja folytán válnak szabaddá azok a kationok, melyek az elektromos töltést szállítják. A disszociációs elméletnek máshol is voltak hívei. Még a 80-as években is vonzónak bizonyult egyes kutatók számára [23].

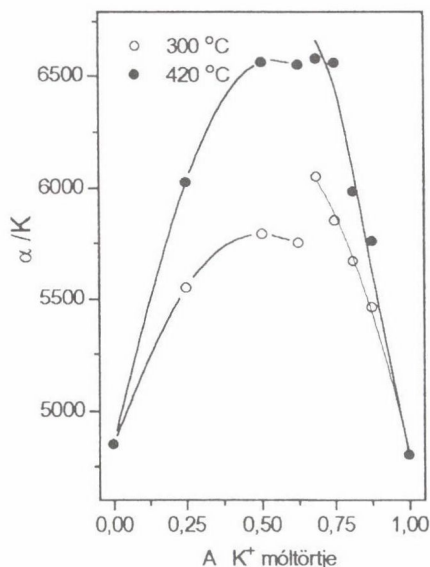
Az elegyüveg-effektus

Az elegyüveg-effektus okainak felderítésében sokat segít, ha számba vesszük, hogy az effektus milyen rendszerekben jelentkezik és milyenekben nem, valamint, hogy mekkora nagysága. Egybehangzó tapasztalat szerint a lítium-kálium rendszerben lényegesen nagyobb az effektus, mint a három alkáliion másik két kombinációjában. Elmarad az effektus, ha az üvegben 10 mól%-nál kevesebb az alkáli-oxid. Tanulmányosak az ezüsttartalmú elegyüvegek, melyek borátrendszerben könnyen előállíthatók. Míg a lítium-ezüst és kálium-ezüst üvegek határozott konduktivitásminimumot mutatnak, a nátrium-ezüst rendszerben az effektus igen mérsékeltnek látszik. E tények, kiegészítve az ionok sugarának ismeretével (a lítiumioné 58 pm, a nátriumioné 98 pm, a káliumioné 133 pm, az ezüstioné 113 pm) olyan hipotézisre adnak alapot, hogy az effektusban az ionok méretének a hasonlósága ill. különbsége játszik szerepet. Hendrickson és Bray [24] a tömegek különbségében vélte felfedezni az effektus eredendő okát. Noha cikkük (Ingram [12] nagyon ígéretesnek tartotta) számos következtetlenséget tartalmaz, hitelét csak akkor veszítette el, amikor tarthatatlanságát az ezüst-nátrium rendszer³ példájával bebizonyították [25].

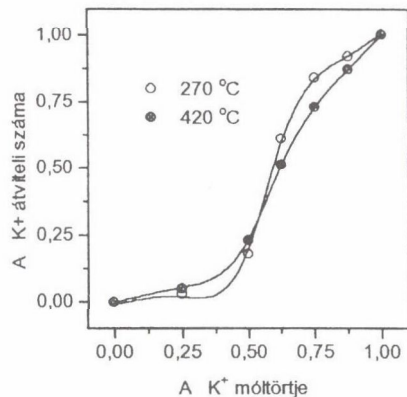
Ha egy elegyüveg-sorozatban fellép az ellenállásmaximum, akkor a kísérleti

³ Az ezüstöt és nátriumot tartalmazó borátalapú elegyüvegek viselkedéséről B. I. Markin munkájából [26] már korábban szereztünk tudomást; az 1954-ben valamint az 1958-ban megjelent cikkünkben [27, 27a, 28 és 28a] hivatkoztunk rá. Ahivatkozásban csak a kísérleti tényekre szorítkoztunk és nem tértünk ki Markin különös nézeteire (pl. κ logaritmusának (!) additivására, az ún. krisztallitelemélet elfogult alkalmazása), amelyek nem különböztek a nagytekintélyű K. Sz. Jevsztropjev [44] és Mjuller [45] egybehangzó felfogásától. Kritikákát illetően lásd a 20. hivatkozást.

aktiválási energiában is maximumot tapasztalunk.. Többnyire a preexponenciális faktor is maximumot mutat. Lengyel Béla, aki elsőként fordult az elegyüveg-effektus felé tisztán tudományos érdeklődéssel [29], a hőfokfüggés említett két állandóját, az aktiválási energiát és a preexponenciális faktor annyira jellemzőnek és fontosnak tartotta, hogy csak azokat közölte a cikkében nem pedig a konduktivitás izotermáit (amelyek a közölt konstansokból egyébként kiszámíthatók). Elsőnek mért elegyüvegben átviteli számot, hogy fény derüljön arra, milyen összetételnél melyik ion esik ki az áram vezetéséből és így felelőssé tehető az effektusért. Az eredmény igen meglepő volt és akkor még érthetetlennek is tűnt: mind a két ion a teljes elegyüveg tartományban részt



4. ábra. Az aktiválási energiával (E) arányos α ($=E/2,3R$) változása az összetétel függvényében egy MgO-ot és BaO-ot tartalmazó nátrium-kálium-szilikát elegyüveg-sorozatban [30].



5. ábra. A káliumion átviteli száma ugyanazokban az üvegekben, mint fent [31].

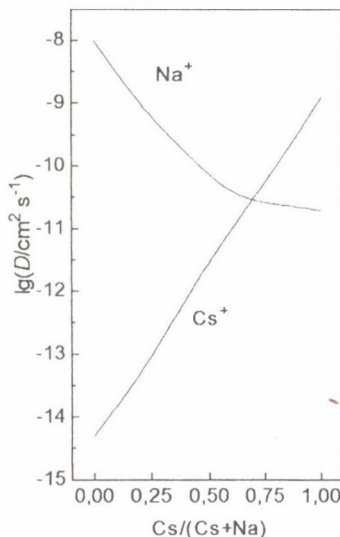
vesz a vezetésben. Noha Lengyel vizsgálatai óta több mint 50 év is eltelt és az elegyüveg rejtélyének a megoldásával számosan próbálkoztak, hőfokfüggésről és átviteli számról kevés tanulmányban lehet olvasni.

A 4. ábra mely α -t, (az aktiválási energiával arányos paramétert tünteti fel) a káliumion móltörtjének a függvényében egy nátrium-kálium rendszerben, világosan mutatja a rendszerben rejtőzõ halmazott problémákat. Az ábra szerint az elegyüvegeknek és csak azoknak 300 °C felett megnõ az aktiválási energiájuk, és a görbéknek egy bizonyos móltört-értéknél szakadásuk van (csak a nátrium-kálium rendszer

jelentkezik határozottan). Az átviteli szám görbék ugyanott (vagy annak a közelében) inflexiót mutatnak. (5. ábra).

A legtöbb szerző úgy vélte, hogy az elegyüveg-effektusnak az az oka, hogy az elegyüvegekben az ionok erősebben vannak kötve, mint az egyalkális üvegekben, és ehhez kerestek változatos indokokat. Sorra venni ezeket nem járna különösebb haszonnal, az érdeklődőknek megfelelő irodalom [12] ajánlható

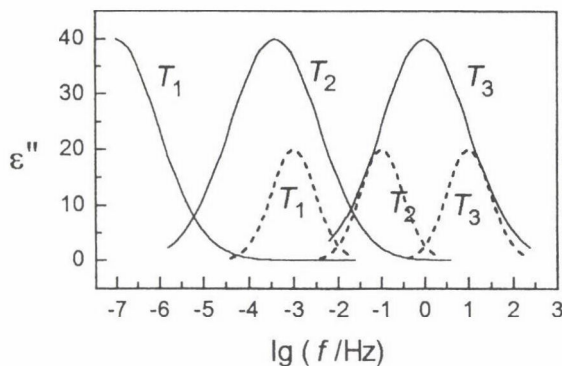
Az izotoptechnika elterjedésével sor került az elegyüvegekben lévő ionok öndiffúzióállandójának a meghatározására. Először 1960-ban K. K. Jevsztropjev [32] közölt adatokat nátrium-kálium elegyüvegeken végzett méréseiről, Terai [33], valamint Jain, Peterson és Downing [34] nátrium-cézium-szilikát üvegeket használt. Az utóbbi két cikk szerzői egybehangzóan kiemelik, hogy mind a két ion diffúzióállandója a móltört-jének a növekedésével monoton nő. Jain és társai szerint a céziumion diffúzióállandójának a változása különösen jelentős: öt és fél nagyságrendet tesz ki. Közös diagramban ábrázolva $\lg D$ -t (az egyik ion móltörtjének függvényében) a két görbe metszi egymást (6. ábra).



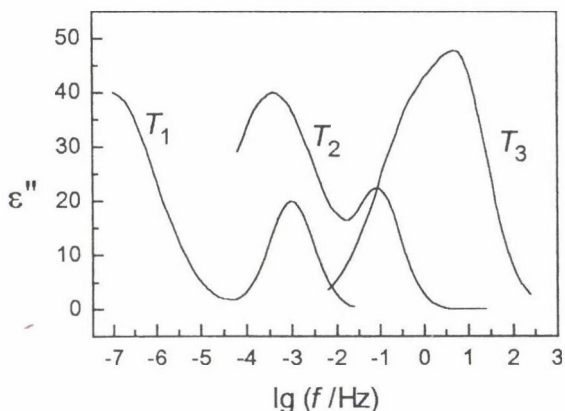
6. ábra. A nátriumion és a céziumion diffúzióállandójának változása az összetétel függvényében 396 °C-on Jain, Peterson és Downing szerint [34]

Terai igen átfogó, sok mindenre kiterjedő munkát végzett: meghatározta egy teljes elegyüveg-sorozat konduktivitását, dielektromos veszteségét, sűrűségét, hőtágulási együtthatóját, az ionok átviteli számát, továbbá a konduktivitás és a diffúzió aktiválási energiáját; kiszámította a preexponenciális tényezőt és a korrelációs faktort. Az eredmények értelmezésével adós maradt, tényszerűen sem állapít meg sokkal többet, mint amennyi a diagramokból leolvasható. Külön említést érdemel, hogy mérései és számításai szerint az elektromos vezetésnek a teljes összetéltartományban kisebb az

aktiválási energiája, mint bármelyik ion diffúziójának⁴ és a korrelációs faktor nagyobb is lehet egynél. Az effektus okait illetően Weyl és Marboe [38]; Sakurai és Ooka [40] és Mazurin [37] felfogásával látszik egyetérteni⁵, mely szerint az alkáliionok és az oxigén közötti kötés erősödése az effektusban fontos szerepet játszik.



7. ábra. Elvi diagram az elegyüvegek dielektromos veszteségének a tárgyalásához. Az ábra a spektrum összetevőit mutatja három különböző hőmérsékleten. A magasabb csúcs, mely csak elegyüvegek spektrumában fordul elő, nagy aktiválási energiájú folyamatnak tulajdonítható



8. ábra. Elvi diagram az elegyüvegek dielektromos veszteségének a tárgyalásához. A dielektromos veszteség (ϵ'') mint a frekvencia függvénye három különböző hőmérsékleten. Összetevőit a 7. ábra mutatja

⁴ A cikkben közölt diagram alapján sejthető, hogy Terai hibás formulával számolt. A diffúzió aktiválási energiáját nem a $d(\lg D)/d(1/T)$, hanem a $d(\log(D/T))/d(1/T)$ deriváltból kell kiszámítani.

⁵ Terai az effektus elméletei közül hetet táblázatba foglalt. Ez a hét elmélet Terai két-három szavas jellemzésével itt következik egymás után folytonos sorokba szedve, a szövegghűség érdekében a cikk eredeti nyelvén: 1. Myuller [35]: Independent structures; Lengyel és Boksay [6, 27, 30]: Blocked-reactivated ions.; Stevels [36]: Distribution of sites.; Mazurin [37]: Field strength of ions.; Weyl and Marboe [38] Unbalance of thermal vibration.; Charles [39]: Phase seaparation.; Sakurai and Oosaka [40] :Increase of pairing energy. (Elméletünknek, mindent alaposan félreértve Myuller adta a „blocked-reactivated ions” nevet).

Teraí dielektromos mérései csak megerősítették Stevelsnek [36] nagyszámú mintával, jóval korábban szerzett tapasztalatait, miszerint valamely elegyüveg-sorozatban a dielektromos veszteség az összetétel függvényében minimumot mutat, akárcsak a konduktivitás. Az effektus azonban jóval kisebb, legalább is olyan körülmények között, melyekre a közölt adatok vonatkoznak. Teraí 120 és 250 °C-on mért és 1 kHz frekvenciát használt, Stevels 20 °C-on mért és 1 MHz volt a frekvencia. Az effektus mind a két esetben kb. 1 nagyságrendet tett ki.

A dielektromos veszteségre sok tényező hat, így sok szempontból vizsgálható. Ha egy adott összetételű elegyüveg dielektromos veszteségét a frekvencia logaritmusának függvényében ábrázoljuk, a hőmérsékletet pedig paraméterként kezeljük, a kép annyiban lesz bonyolultabb lesz, mint a 2. ábrában, mert nem egy maximum jelentkezik, hanem kettő de mindenképpen közelebb visz a megoldáshoz. A 7. és 8. ábra Namikawa [42] cikke alapján szerkesztett elvi diagram, jelentős egyszerűsítésekkel.

Vannak hőmérsékletintervallumok, melyekben két csúcs és eloszlás (a relaxációs idő eloszlásának tekinthetjük) jól elkülönül egymástól, máshol pedig egymásra szuperponálódik. Az alacsonyabb csúcs magasságát és a hőmérséklettel való eltolódását tekintve, nem specifikus az elegyüvegekre, a magasabb csúcs viszont csak azoknak a spektrumában fordul elő. Az utóbbi (mixed alkali peak) eltolódásából számítható aktiválási energia jelentős, kétszerese is lehet a kisebbik aktiválási energiának. A két csúcs viszonylagos magassága változik az összetétellel; az ellenállásmaximum tájékán az alacsonyabb csúcs eltűnik vagy jelentéktelenné válik.

Namikawa [42] szerint az elegyüveg-effektus nem egyszerűen az egyenáramú vezetés (?) fokozatos változása az összetétellel, hanem a domináns diffúziós folyamat lecserélése; a kisebb aktiválási energiájú I-es folyamatot a II-es váltja fel. Namikawa a méréseinek értelmezéséhez olyannak képzi el az üveg szerkezetét, mint amilyennek a Vykor⁶ üveget ismertük meg: két, önmagában összefüggő fázis egymást kölcsönösen átszővi (interconnected phases). Az I-es folyamatban az ionok a fázishatár mentén mozognak, a II-es folyamatban pedig valamelyik fázison belül.

⁶ A $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ rendszer bizonyos összetétel tartományában hőkezelés hatására az üveg két fázisra szilícium-dioxidra és nátrium-borátra esik szét, de úgy, hogy mind a két fázis összefüggő marad. A nátrium-borát vízzel kioldható. A visszatradó fázis, mely csaknem tiszta szilícium-dioxid, a Vykor üveg.

Az üveg labirintusmodellje⁷

Az üveg labirintusmodellje hosszú fejlődés eredménye, csírái 1950-ben alakultak ki. az elegyüveg-rejtély megoldása érdekében. Már akkor evidensnek tűnt, hogy egy kisebb ionnak kisebb, egy nagyobbak nagyobb a koordinációs száma az üvegben. Ezért az ionok együttes elfordulása esetén a helycserék nyilvánvalóan nehézségekkel járnak. Joggal lehetett feltételezni, hogy a nagyobb ion a kisebbnek a helyét az eseteknek csak egy bizonyos hányadában foglalhatja el. Az első, egydimenziós modellből [27, 27a] logikusan következett, hogy a vakancia mint sajátos töltéshordozó előbb-utóbb elakad, és azzal párhuzamosan csökken az áramerősség. Lényegében két posztulátumot⁸ kellett bevezetni: 1) az ionvándorlás megindulásához léteznek *a priori* lyukak, 2) az áramerősség bizonyos határon túl nem csökken, a vezetés stacionáriussá válik. A modell 1963-ban azzal a feltevéssel finomodott, hogy a vakancia egy térhálóban mozog, melyet egydimenziós útszakaszok szövvénye alkot. Elegyüvekben az útszakaszok nem mentesek az ionmozgás akadályaitól, de módot adnak az akadályok megkerülésére. Így kialakulhat a stacionárius állapot, amit posztulálni felesleges. Az elegyüvekben mért átviteli számokat az magyarázza, hogy a vakancia könnyebben tud átjutni olyan útszakaszon, amely többségében egyféle méretű helyekből áll. Ilyen preferált útszakasz pedig leginkább a számbeli többséget alkotó ionok helyeiből alakulhat ki. Ez a továbbfejlesztett modell kvalitatíve már hibátlan magyarázatot tudott adni a konduktivitás izotermáira, hőfokfüggésére és az ionok átviteli számára.

Egyszerű következtetéssel kísérleti adatokból sikerült bebizonyítani, hogy az üvegben a vakanciakoncentráció a hőmérséklettől független [41]. A vakanciák léte nincs elentétben az üveg szerkezetével, mely a sűrűségmérések szerint egyáltalán nem tömör. A hálózatban „zsákutcák” [41] is vannak. Ha a vakancia a váltóáram fél periódusa alatt ilyen zsákutcába kerül, a vezetésből kiiktatódik. Így kap magyarázatot az a megfigyelés, hogy a frekvencia csökkenésével a dielektromos veszteség zérushoz tart. Ahogy váltakozik az áram iránya, két fordulás között a vakancia több elemi lépést tesz meg, közben az aktiválási energia kiátlagolódhat (lásd Tomandl [18] megállapítását), ugyanakkor a változatos hosszúságú bejárt út a relaxációs idő diszperzióját okozza. Ebben az értelmezésben már benne van a relaxációs idő fogalmának a bővítése is: τ nem csak egyetlen elemi lépésre, hanem a lépések meghatározott sorozatára is vonatkozhat. Az elegyüvek dielektromos veszteségének két csúcsa közül az egyik olyan migrációnak felel meg, melyben a vakancia nem kényszerült magas potenciálgáton áthaladni, a másik csúcs megjelenésében a gátolt, de megtett átlépések is szerephez jutnak.

⁷ A név maga nem régi keletű [45]

⁸ A posztulátum fogalmától a szerzőtársak egyike erősen idegenkedett. A stacionárius állapot posztulálása helyett különböző ad hoc hipotézisek kerültek a szövegbe [27, 27a].

Pillanatnyilag nem ismeretes olyan jelenség, mellyel a labirintusmodell ne lenne összhangban. Még az 1-nél nagyobb, anomális korrelációs faktor⁹ is értelmezhető azzal, hogy nem a diffúzióállandó lett anomáisan nagyobb, hanem a konduktivitás kisebb. Ugyanis az elegyüvegben a lépésgátlások zsákutcává teszik azokat a útszakaszokat, melyek különben átjárhatók lennének. Ha az elektromos tér ezekbe a vakanciákat behajtja, a külső erővel szemben azok nehezen kerülnek ki onnan. A vakanciák egy hányada így tartósan kimarad a töltéstranszportból. Amikor viszont az üvegre nem hat külső elektromos erőter, a diffundáló vakancia számára nem létezik olyan csapda, melybe könnyű bekerülni, de nehéz kijutni belőle.

Évtizedünkben a számítástechnika fejlődése és hozzáférhetősége olyan programok szerkesztését tette lehetővé, melyekkel a modell szellemében az vakancia mozgását szimulálni lehet. Sikerült is kísérleti eredményeket, nevezetesen elegyüveg-sorozatok konduktivitását, az ionok diffúzióállandóját és átviteli számát mint az összetétel függvényét néhány paraméter jó megválasztásával kiszámítani [46, 47]. Az egyezés mértékét a kísérleti hibák határozzák meg. Ezzel a fejlesztés olyan szakaszába érkeztünk, melyben a modell használhatóságát és alapjainak a helyességét szinte kézzel foghatóan bizonyítani lehet. A vakancia típusú vezetés számítógépes modellezésében már akadt [51] követő.

Zárószó

Az üveg irodalmának tanúsága szerint a szerzők általában abból indulnak ki, hogy a vezetésben részt vevő ionok valamilyen disszociációs folyamatban válnak szabaddá ill. kerülnek intersticiális pozícióba. Az elegyüvegek esetében ehhez a folyamathoz különböző feltételezett okok folytán (pl. különböző fajtájú ionok között különleges kölcsönhatás [52 – 54], stb.) jelentős többlet energia lenne szükséges. Sajátos, hogy az elegyüveg-effektus teljes jelenséghatárát a szerzők egyike sem diszkutálta, pedig önkényesen egyetlen jelenség sem mellőzhető egy átfogónak szánt elméletből. Ingram¹⁰ álláspontja gyökeresen más, és úgy tűnik, hogy nem is megoldást, hanem a kompromisszumot keresi. Tomandl és Schaeffer [55] úgy jellemezte (1985-ben) a helyzetet,

⁹ A kisebb korrelációs faktor értelmezése sem okoz elvi nehézséget. Compaan és Haven [46] szerint a korrelációs faktor közelítő értéke kiszámítható abból, hogy hány irányba (z) képes az ion a helyét elhagyni. A labirintusmodell szerint az üvegben a ilyen irányok száma meglehetősen kicsi, 2-nél valamivel nagyobb. Legyen $z=2,2$. Akkor Compaan és Haven formulájával, $f=1-(2/z)$, f -re 0,09-et kapunk. Csakhogy a képlet feltételezi, hogy igen nagy térben egyetlen vakancia bolyong [47]. Mivel az üvegben a vakanciakonzentráció a megalapozott becslések szerint [38] az ionok koncentrációjának a 2%-át is elérheti, érthető, hogy a korrelációs faktor 0,4 – 0,6 értéket is felvehet.

¹⁰ The problem is not that no theory can account for all the experimental observations. It lies rather in reconciling the diversity of viewpoints and agreeing a basis for further discussion [12].

hogy az elegyüveg-effektus állandósult kihívást jelent. Ebben kifejezésre jut a sikertelenségek vagy félsikerek általános beismerése és a közeli megoldásba vetett bizalom hiánya. Az elmúlt évek bizonyos értelemben jóslatuk helyességét igazolta, amiben nem kis része lehet annak, hogy a szerzők nem képesek szakítani az alkalmatlan modellekkel és analógiákkal. De ha megerősödik az a nézet, hogy az üveg – ezt most már az általánosság szintjén nézzük – jelentősen (bár nem mindenben) különbözik az elektrolitoldatoktól, az ionos kristályoktól, folyadékelegyekről makromolekulás anyagoktól, stb. – az üveg üveg és nem más; sui generis – akkor az emancipálódott üvegtudomány megszabadul egy ballaszttól és kevesebb lesz a meddő próbálkozás.

Köszönetnyilvánítás

Ebben az összefoglaló tanulmányban leszűrt következtetések, és megfogalmazott elvek tapasztalati és eszmei hátterét képezik az „Üvegek ionos transzportfolyamatainak vizsgálata számítógépes szimulációval” címen szereplő TO 14507 sz. kutatási témának. A témához nyújtott támogatásért a szerző az Országos Tudományos Kutatási Alapnak ez úton is köszönetét kívánja kifejezni.

Összefoglalás

Kevés kivételtől eltekintve oxidüvegekben az egyértékű kationok a töltéshordozók. Az üvegekben észlelt vezetési, dielektromos és diffúziós jelenségek értelmezésére kezdetektől fogva erősen hatottak az elektrolitoldatokra és ionos kristályokra kidolgozott elméletek. A tanulmány kimutatja, hogy a kutatás jelenlegi stádiumában nem az analógiák kritikátlan alkalmazása, hanem a különbségek messzemenő figyelembe vétele az előrehaladás záloga. Az ún. elegyüvegeffektus értelmezését az elméletek próbakövének tekinti.

Summary

Disregarding some exceptions the charge carriers in oxide glasses are univalent cations. From very early times the theories for electrolyte solution and ionic crystals had determining influence on the interpretation of conduction, dielectric and diffusion phenomena in glass. This paper points out that not the uncontrolled analogies, but considering the exceptional properties of glass may further the advance in the present stage of research work. The interpretation of the so called mixed alkali effect is regarding as a criterion for the competitive theories

Irodalom

1. Nernst, W.: Z. Phys. Chem. 2 (1888) 613.
2. Einstein, A.: Ann. Phys. 17 (1905) 549.
3. Haven, Y. – Verkerk, R.: Physics Chem. Glass 8 (1967) 145.
4. Rasch, E. – Hinrichsen, F.: Elektrochem. 14 (1908) 41.
5. Gehlhoff, G. – Thomas, M.: Z. Techn Phys. 6 (1925) 544.
6. Lengyel, B. – Boksay, Z.: Z. Phys. Chem. 204 (1955) 155.
- 6a. Lengyel B. – Boksay Z.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 6 (1955) 129-137
7. Stevels, J. M.: Progress in the theory of the physical properties of glass. Elsevier, 1948.-
8. Mazurin, O. V.: Az üveg elektromos tulajdonságainak (oroszul). Lengoszkhimizdat, Leningrád, 1962].
9. Lengyel B – Boksay Z. – Csákvári B.: Szilikátüvegek elektromos tulajdonságai. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
10. Owen, A.E.: Electric conduction and dielectric relaxation in glass In: J. E. Burke (Editor): Progress in Ceramic Science. Vol. 3, Pergamon Press, London, 1963.
11. Frischat, G. H.: Ionic Diffusion in Oxide Glasses. Trans Tech Publications, 1975.
12. Ingram, M. C.: Physics Chem, Glasses, 28 (1987) 215.
13. Boksay, Z.: Acta Chim. Hung. 117 (1984) 11.
14. Heinemann, I. – Frischat, G. H.: Physics and Chemistry of Glasses 34 (1993) 255.
15. Charles, R. J.: J. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962) 105.
16. Szkanavi, G. I.: Dielektrikumok fizikája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1952.
17. Heroux, L.: J. Appl. Phys. 29 (1958) 1639.
18. Tomandl, G. J.: Non-Cryst. Solids 14 (1974) 101.
19. Lengyel, B. – Boksay, Z.: Z. Phys. Chem. 242 (1969) 23.
20. Boksay Z.: Transzportfolyamatok szilikátüvegekben. Doktori értekezés. Budapest, 1969.
21. Varga M.- Boksay Z.: X. Szilikátipari Konferencia (Silikonf), Budapest, 1970. P. 587.
22. Schtschukarew, S. A. – Müller, R. L.: Z. phys. Chem. 29 (1935) 335.
23. Kone, A. – Regglani, J. C. – Souquet, J. L.: Solid St. Ion. 9-10 (1983) 709-16.
24. Hendrickson, J. R. – Bray, P. J.: Physics Chem. Glasses 13 (1972) 43, 107.
25. Ruller, J. – Shelby, J. E.: Physics Chem. Glases. 29 (1988) 209.
26. Markin, B. I.: Zh. Fiz. Khim. 18 (1944) 554.
27. Lengyel, B. – Boksay, Z.: Z. Phys. Chem. 203 (1954) 93.
- 27a. Lengyel B. – Boksay Z.: MTA Kém. Tud. Oszt Közl. 4 (1954) 37-55.
28. Lengyel, B. – Somogyi, M. – Boksay, Z.: Z. Phys. Chem. 209 (1958) 15.
- 28a. Lengyel B. – Somogyi M. – Boksay Z.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 9 (1957) 299-304
29. von Lengyel, B.: Glastechn. Ber. 18 (1940) 177.
30. Lengyel, B. – Boksay, Z.: Z. Phys. Chem. 223 (1963) 49.
31. Lengyel, B. – Boksay, Z.: Z. Phys. Chem. 223 (1969) 186.
32. Jevsztropjev, K. K.: .Előadások a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának 1959. évi, Dielektrikumok Fizikája címen tartott 2. Összszovjet Konferenciáján (oroszul). P. 468. Megjelenésének éve 1960.
33. Teral, R.: J. Non-Cryst. Solids 6 (1971) 121.
34. Jain, H. – Peterson, N. L. – Downing, H. L.: J. Non-Cryst. Solids 55 (1983) 283.
35. Myuller, R. L.: Soviet Phys. Solid State 2 (1960) 1213.

36. **Stevens, J. M.:** The electrical properties of glass, In: Handbuch der Physik, Band 20. Springer, 1957.
37. **Mazurín, O. V.:** Struct. Glasses 4 (1965) 5.
38. **Weyl, W. A. – Marboe, E. C.:** The constitution of glasses . Interscience, New York, 1962.
39. **Charles, R. J.:** J. Amer. Ceram. Soc. 48 (1965) 432.
40. **Sakurai, J. – Ooka, K.:** Toshiba Rev. 23 (1968) 913.
41. **Boksay, Z. – Lengyel, B.:** J. Non-Cryst. Solids 14 (1974) 79.
42. **Namikawa, H.:** J. Non-Crystalline Solids 14 (1974) 88.
43. **Anderson, O. L. – Stuart, D. A.:** Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 573.
44. **Jevsztropjev, K. Sz. – Toropov, N. A.:** A szilícium kémiája és a szilikátok fizikai kémiája. Nehézipari Kiadó, Budapest, 1951.
45. **Mjuller, R. L.:** Fiz. Tyer. Tyela 2 (1960) 1339.
46. **Boksay Z. – Rohonczy J.:** Építőanyag 48 (1996) 3.
47. **Boksay, Z.:** J. Non-Crystalline Solids 123 (1990) 324.
48. **Boksay, Z. - Rohonczy, J.:** J. Non-Crystalline Solids: 129 (1991) 292.
49. **Compaan, K. – Haven, Y.:** Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 786.
50. **Helnemann, I. – Frischat, G.H.:** J. Non-Cryst. Solids 50 (1982) 253.
51. **Habasaki, J. – Okada, I. – Hiwatari, Y.:** J. Non-Cryst Solids 183 (1995) 1, 12.
52. **Ingram, M. D.:** J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 248.
53. **Dietzel, A. H.:** Physics Chem. Glasses 24 (1983) 172.
54. **Harder, H. – Bunde, H. – Dietrich, W.:** J. chem. Phys. 85 (1986) 4123.
55. **Tomandl, G. – Schaeffer, H.:** J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 179

BESZÁMOLÓ

A BME KÉMIAI TECHNOLOGIA TANSZÉKÉNEK 125 ÉVES TÖRTÉNETE ÉS JELENE*

SZÉCHY GÁBOR

tanszékvezető, egyetemi docens

125 évvel ezelőtt, Eötvös József rendelete alapján 1870. október 1-én kezdte meg működését a József Műegyetem "vegyiparműtani" tanszéke, amelynek neve az 1870-es években többször változott, míg az 1882/83-as tanévben a tanszék felvette végleges, ma is használt "kémia technológia" nevét. Móra László levéltári kutatásai alapján tudjuk, hogy éppen ma 125 éve, 1870. október 9-én kelt a tanszék első professzorának, Wartha Vincének kinevezése, aki mellé egy tanársegédet és egy laboránszt neveztek ki.

A tanszék először a budai Várban, majd az ún. Nágel-házban (a mai Lónyay utca és Gönczy Pál utca sarkán), 1882-től a Múzeum körúton, a mai ELTE TTK épületében, majd az 1900-as évek elejétől a jelenkorig a mai Műegyetem területén működött. A tanszék helye 1963-ig a Műegyetem "Kémia" épületében volt, onnan költözött jelenlegi helyére a Műegyetem "Fizika" épületébe.

A tanszék alapító professzorának és első vezetőjének, Wartha Vincének érdemeit és munkásságát csak egészen röviden kívánom említeni, mert személye viszonylag jól ismert, és róla e megemlékezés utolsó programpontjaként Szabadváry professzor úr is fog szólni, amikor megnyitja a róla szóló kamarakiállítást, amelyet az Országos Műszaki Múzeum rendezett, és amely október 27-ig lesz látható.

Wartha munkásságának legismertebb része a kerámiai iparokkal kapcsolatos (utalok itt csak az eozinmáz kimunkálásában vitt döntő szerepére és "Az agyagipar technológiája" c. fontos szakkönyvére), de ne feledjük, hogy vízkémiai-, borvizsgálati- és egyéb kutatásokat is végzett. Kétszer volt a Műegyetem rektora és második rektorsága idején vezették be a Műegyetemen a vegyészmérnöki oklevél elnevezést, 1907-ben. Jelentős szerepe volt abban, hogy a Műegyetem a jelenlegi helyén, a Lágymányoson felépült.

* A BME Vegyészmérnöki Kara, az MTA Kémiai Technológiai és Környezetvédelmi Munkabizottsága, a Magyar Kémikusok Egyesülete Kémiai és Vegyipartörténeti Szakosztálya és az Egyesület Oktatási Bizottsága 1995 október 9.-én tartott emlékülésén elhangzott előadás.

Wartha 1912-ig vezette a tanszéket, utána tanítványa, Pfeiffer Ignác következett, aki főleg vízkémiával és a tüzelőanyagok kémiájával foglalkozott. Pfeiffer Ignácot 1923-ban Varga József követte, mint a tanszék új vezetője, aki egészen 1956-ig, haláláig állt a tanszék élén. Varga munkásságát és egyéniségét a jelenlévőknek alig kell bemutatni, hiszen ez általában ismert, és számosan vannak közöttünk olyanok, akik még személyesen ismerték Őt. Varga legismertebb és legnagyobb jelentőségű felismerése a szén cseppfolyósításához, vagyis nagynyomású hidrogénezéséhez kapcsolódott, ahol rámutatott a kén-hidrogén jelenlétének előnyös voltára, vagyis arra, hogy egyes hidrogénező katalizátorok szulfidált állapotban működnek. Ez a felismerés a kőolaj-feldolgozásban is fontos és a hidrogénező kéntelenítés során mindennapi alkalmazást nyer. Varga volt a tanszék vezetője a II. világháború alatt és végén is, amikor a "kémia" épületet és így a tanszéket is súlyos károk érték Buda ostrománál. A tanszék munkatársai azonban Varga József és Polinszky Károly adjunktus vezetésével óriási energiával és áldozatkészséggel, helyrehozták, amit lehetett, és így a tanítás még 1945-ben megindult. Ebben az időszakban fontos szerepe volt a tanszék életében Benedek Pálnak is. A tanszék a háború után dinamikusan fejlődött, és a hatalmas hallgatói tömegek (legalábbis a korábbiakhoz képest hatalmas tömegek) oktatása mellett tovább folytak a kutatások, amelyek közül kettőt említek meg, az ún. Varga-féle hidrokrakk eljárást, amelynek kidolgozásában Rabó Gyula, Steingaszner Pál és Zalai András vettek részt, és a magyar szenek oldószeres extrakciójára vonatkozó vizsgálatokat, amelyekben Szűcs Miklós működött közre.

A tanszék jelentőségét mutatja az is, hogy itt alakult meg, és kezdte el munkáját három jelentős vegyipari kutatóintézet: a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet (MÁFKI 1948), a Nehézvegyipari Kutató Intézet (NEVIKI 1949) és a Nagynyomású Kísérleti Intézet (NAKI 1951).

Varga nemcsak ötletekben gazdag, nagy tudású ember volt, hanem híresen kitűnő előadó is, aki előadásaival valóban maradandó élményt nyújtott a hallgatóságnak. Különböző helyeken nekem is módom volt idősebb gépészmérnök kollégákkal beszélnem, akik, amikor Varga neve szóba került, kivétel nélkül elmondták, hogy előadásai műegyetemi tanulmányaik legemlékezetesebb élményei közé tartoznak, pedig hát olyan emberekről van szó, akiknél feltehetően nem a kémiai jellegű témák álltak érdeklődésük előterében.

Varga József 1956. december végén elhunyt. Halálát követően, 1957-ben közel egy évig a tanszéket az Elektrokémia Tanszék professzora, Lányi Béla /1894-1968/ vezette, kiemelkedő műszaki kémiai szemlélettel. (Életéről és munkásságáról születése 100. évfordulóján nemrégem emlékeztünk meg.) Politikai indíttatású nyugdíjazásakor 1957 novemberében az Elektrokémia Tanszéket a Kémiai Technológia Tanszékhez

csatolták, amelynek oktatási profilja így elektrokémiai technológiával, radiokémiával és izotóptechnikával bővült.

1957. szeptember 1-től Korach Mór /1888-1975/ került a tanszék élére, aki élete javarészt Olaszországban töltötte, mint a faenzai Nemzetközi Kerámiai Intézet kutatólaboratóriumának vezetője, majd a Bolognai Egyetemen a vegyipari üzemtan tanára. Nevéhez számos szabadalmazott találmány /kervit-csempe, szendvics-égetés stb./ fűződik, melyet több országban realizáltak. Hazatérve /1952/ először a szilikátiparban működő Építőanyagipari Kutató Intézet igazgatójává nevezték ki. Emellett 1956 nyaratól a BME Vegyipari Gépek és Mezőgazdasági Iparok Tanszékén egyetemi tanárként működött. Innen került 1957 szeptemberében a Kémiai Technológia Tanszékre.

Korach Mór szorgalmazta a korszerű berendezések, audiovizuális módszerek alkalmazását a felsőoktatásban, és azt a nézetet vallotta és hangsúlyozta, hogy a vegyészmérnökképzés nem állhat meg a laboratórium falánál, hanem tovább kell folytatni a félüzemi oktatásig. Kezdeményezésére 1963-64-ben a Tanszéken üzemcsarnok létesült, ahol néhány vegyipari technológiai félüzemi berendezés az egyetemi hallgatók rendelkezésére állt. A képzés jobbításához a kémiai technológia módszertanának hangsúlyozásával járult hozzá, és a kémiai technológiák fejlődésének több általános törvényszerűségét fogalmazta meg.

Nevéhez fűződik az ún. kémiai folyamattan elindítása. A matematikai módszereket, különösen a gráfelméletet alkalmasnak tartotta a kémiai technológia folyamatainak rendszerezésére. Korach Mór, majd Polinszky Károly vezetésével kezdte meg 1960-ban munkáját az első magyar műszaki kémiai iskola, amelynek tagjai eredményesen működnek az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetében, Veszprémben.

1963. nyaratól 1967 februárjáig Vajta László /1920-1979/ vezette a tanszéket, aki 1949-től 1979-ben bekövetkezett korai haláláig a magyar kőolajfeldolgozóipar műszaki vezetője is volt, emellett másodállásban 1959-től a tanszék docenseként majd professzoraként is működött. A kőolajkémia és -technológia nemzetközileg elismert tudósa, aki tevékenyen részt vett a vegyészmérnökképzés reformjában és irányította a Tanszék tudományos munkáját. Nevéhez fűződik többek között a kémiai technológiai kibernetika oktatásának bevezetése a Vegyészmérnöki Karon és e szakterületen a szakmérnökképzés megszervezése. Kezdeményezője és aktív résztvevője volt a kenéstechnikai szakmérnökképzésnek is. Jelentős ipari tapasztalatait gyümölcsözően kamatoztatta a vegyészmérnök-képzésben és a szénhidrogén-kémiai technológiai kutatásokban.

Megemlítem, hogy Vajta Lászlónak Szabó Imrével együtt írt "Kémiai technológia gépészmérnök hallgatók részére" c. tankönyvét négyszer adták ki.

1967. február 1-én Szabó Imrét bízták meg a Tanszék vezetésével, aki kutató munkáját kezdetben Varga József professzor irányításával a szénkémia, majd a gázo-

lajpárlatok katalitikus hidrogénező kéntelenítése terén végezte, ami a környezetvédelem szempontjából jelentős téma volt már akkor, amikor ennek még kisebb fontosságot tulajdonítottak. Akadémiai doktori értekezését a katalitikus benzinreformálásnál keletkező kilenc és tíz szénatomszámú aromások képződésének vizsgálata során elért eredményei alapján készítette. Aktívan résztvett mint dékánhelyettes és mint megbízott dékán a kétfokozatú vegyész-mérnök-képzés tantervének kidolgozásában és bevezetésében.

A Tanszék életének ebben az időszakában nőtt a műszerpark, és új műszerek, berendezések (vízlágyító, alkáli-klorid elektrolízis) alkalmazásával, félüzemi gyakorlatokkal a mérnök-képzés korszerű formáját valósították meg. A Vegyész-mérnök Karon elsőként a Tanszék programozható számítógépet is bekapcsolt a technológiai feladatok megoldásába (1970).

Az elmúlt negyedszázad (1970-1995) eredményei

Az 1970-es években és a 80-as évek elején a Tanszék egyik legfontosabb kutatási területe a kőolajfeldolgozáshoz és a kőolajtermékekhez, a hazai petrokémiai programhoz kapcsolódott. E területen belül csupán felsorolás jelleggel említünk néhányat: a kilenc- és tíz szénatomos aromás szénhidrogének képződésének vizsgálata a katalitikus benzinreformálás körülményei között, a katalikus krakkolás katalizátorának regenerálási vizsgálata, a benzinpirolízis kinetikai-matematikai modellezése és az itt képződő melléktermékek hasznosításának vizsgálata stb. (Szebényi Imre, Steingaszner Pál, Siklós Pál, Ackermann László, Széchy Gábor). Jelentős helyet foglaltak el ebben az időben a kenőanyagok, elsősorban gépszírok vizsgálatával és fejlesztésével kapcsolatos kutatások is, amelyek egy része ipari megvalósításra is került (Neumann Ernő, Keszthelyi Károly, Pálmai György).

Az 1980-as évek első felében - elsősorban a többszörös kőolaj árobbanás következtében - a Tanszéken is megélénkültek a széntechnológiai kutatások (Földiák Gábor, Varga A. Tamás, Széchy Gábor, Szebényi Imre). Ezek azonban később ismét veszítettek jelentőségükből és jelenleg csak, alapkutatás jelleggel ill. a szakirodalom-figyelés szintjén folynak. Az 1970-es évek közepétől viszont egyre jelentősebb helyet foglaltak el a tanszék oktatási és kutatási tevékenységében a kémiai technológiák matematikai modellezésére és szimulációjára irányuló munkák. E témakörben a metanol-szintézis dinamikus szimulációját, a komplex recirkulációs körök felbontási lehetőségeinek vizsgálatát (Tátrai Ferenc és Bárkai János) és a kémiai és élelmiszeripari technológiák komplex műszaki-gazdasági értékelését említjük (Bálint Ágnes).

Ugyancsak az 1970-es évek közepétől vált egyre jelentősebbé a tanszék környezetvédelmi témákhoz kapcsolódó oktatási és kutatási tevékenysége. Szabó Imre kezdeményezésére 1974 februárban megindult a környezetvédelmi szakmérnökképzés a Tanszék gondozásában. Jelenleg ez a szerteágazó témakör teszi ki a tanszék kutatási tevékenységének nagyobb részét, de szerepe az oktatásban is igen jelentős. E téma-területhez tartozik egy - az atomerőművek kis- és közepes aktivitású hulladékvezeinek koncentrációjára kidolgozott technológia (Páczay György, Tóth Béla), továbbá a salétromsavüzemi véggázok tisztítására alkalmazható eljárás kifejlesztése (Sütő József, Czencz Mária, Kopp Gábor, Szabó Imre), és a környezeti minták makro- és mikro-szennyezőinek meghatározására szolgáló mintaelőkészítési és analitikai kutatások (Pálmai György, Vida László), amely utóbbiak elsősorban gázkromatográfiás (GC) és nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) elválasztási technikákon alapulnak és külföldön is elismerést szereztek (Szepes László).

A Tanszéken a 70-es és 80-as években is tovább folytak a Tanszék legrégebbi profilját folytató kerámiai kutatások, amelyek azonban most már a kerámiai anyagok mikroszerkezetének vizsgálatára, ill. a kerámiai kötésű csiszolószerszámok mikroszerkezete és tulajdonságai közötti összefüggések feltárására irányultak (Moser Miklós, Szabó Mihály). Említésre méltóak a vízkémiai és technológiai kutatások, vizek arzénmentesítése, ahol Kőrössy Éva és Tátrai Ferenc és a nehezen lebontható szervesvegyületek szennyvízben történő lebontása nedves oxidációval (Kálmán János, Kovács László).

Fontosak és a nemzetközi szakirodalomban is gyakran idézettek a különféle szervetlen és szerves anyagok hőbomlásának és párolgásának tanulmányozására irányuló termoanalitikai vizsgálatok (Adonyi Zoltán, Kőrösi Gábor), és az ezekből kiinduló reakciókinetikai következtetések (Adonyi Zoltán).

Megemlítjük a Tanszék - ugyancsak történeti előzményekből adódó - fontos téma-területét, az elektrokémiai kutatásokat (Déri Márta, Zöld Ernő, Kiss László, Kerti József). E terület tanszéki művelői 1994-ben a Vegyészmérnöki Karon végzett átcsoportosítás eredményeképpen négy kollégával erősödtek meg, akik elsősorban szerves vegyületek elektrokémiai szintézisével és kémiai áramforrásokkal foglalkoznak (Szabó Enikő, Bajnóczy Gábor).

A Tanszék oktatási tevékenysége - amint a fentiekben utaltunk rá - nagyjából megfelel a felsorolt kutatási területeknek. A Kémiai Technológia Tanszék tanárai és oktatói a tanszék megalakulásától kezdve nemcsak a vegyészeket, hanem - az Építészmérnöki Kar kivételével - a Műegyetem valamennyi karának hallgatóit oktatták, így óraszámuk mindenkor nagy volt. Számokban kifejezve például a tanszék alapításakor, 1870/71. tanévben a Műegyetemen tanuló 409 diákból a vegytani előadásokat

175 diák hallgatta. Fennállásunk centenáriuma, az 1969/70. tanévben 1008 nappali, 341 esti és levelező hallgatót, 59 szakmérnököt, összesen tehát 1408 személyt oktatott a Tanszék kerekén 60 munkatársa. A Tanszék az elmúlt években és jelenleg is a Műegyetem három karának graduális oktatásában vesz részt: A Vegyész-, Gépész- és a Közlekedésmérnöki karok valamennyi hallgatóját oktatja, ami évente 650-700 diákot jelent. Ezekhez járul a posztgraduális oktatásban, elsősorban a környezetvédelmi szakmérnökképzésben kifejtett tevékenység. A Tanszék az 1994-95-ös tanévben "besegítő" oktatóival és doktoránsaival együtt a graduális oktatásban összesen 835 óra előadást, 532 óra tantermi gyakorlatot és 2754 óra laboratóriumi gyakorlatot tartott. Ehhez adódik még hozzá az idegen nyelven folyó és a posztgraduális képzésben oktatott 595 óra előadás és 414 óra laboratóriumi gyakorlat.

A Vegyész- és Gépész- mérnöki Karon fontos, egész évfolyamnak oktatott tárgyai a "Kémiai technológiák alapjai" (Széchy Gábor) (a Szerves Kémiai Technológia Tanszékekkel közösen), és a "Környezeti kémia és technológia" (Bajnóczy Gábor és Szebényi Imre). Több szakon ill. szakirányban kötelező tárgyak közül megemlíthjük a "Levegő- és víztisztaságvédelem" (Pálmai György), a "Szénhidrogénipari technológia" (Széchy Gábor), a "Folyamatszimuláció" (Tátrai Ferenc), a "Vegyipari termelésirányítás" (Bálint Ágnes és Galina Ferenc) és a "Korrózióvédelem" (Kálmán Erika és Hencsei Pál) c. tárgyakat. Polinszky Károly professzor, aki az 1981/82-1986/87. tanévekben Egyetemünk rektora is volt, elsősorban a vegyipari gépészmérnökhallgatók "Vegyipari technológia" című tárgyát oktatta Siska Józseffel együtt. Földiák Gábor professzor, aki a Mérnöktovábbképző Intézet igazgatói tisztét is betöltötte a "Petrokémia" c. tárgyat adta elő és a szakmérnökképzésben is résztvett, és jelenleg is oktatja az "Izotópok előállítása és alkalmazása" c. tárgyat.

A Gépészmérnöki- és a Közlekedésmérnöki karokon legfontosabb tárgyunk a teljes évfolyamoknak szóló "Műszaki kémia" (Bajnóczy Gábor, Moser Miklós, Szebényi Imre).

A tanszék jelentős részt vállal a közelmúltban országosan is szervezeten megindult doktoráns-képzésben, jelenleg 8 doktoráns hallgatója van. A Tanszék e területen különösen szorosan együttműködik az MTA Központi Kémiai Kutató Intézet Oldatkémiai és Korróziós Osztályával név szerint Kálmán Erikával. Megemlítem, hogy a Tanszék oktató munkájában tevékenyen résztvettek Németh András, Osztrovszki György, Székér Gyula c. egyetemi tanárok, Bucsy Iván, Óhegyi Géza, Szekeres Gábor és Szerényi István c. egyetemi docensek.

A posztgraduális oktatás területén az elmúlt 25 év során a tanszék több szakmérnök-képzést indított ill. szervezett és számos tanfolyamot hirdetett meg a Mérnöktovábbképző Intézetben is.

A környezetvédelmi szakmérnökképzés mellett szaküzemmérnök képzés is indult, amelyet élénk érdeklődés kísér, annak ellenére, hogy az utóbbi években jelentős tandíj-fizetési kötelezettséggel jár. A környezetvédelmi posztgraduális képzésben az elmúlt huszonegy év során mintegy 1000 résztvevő szerzett környezetvédelmi tudást és megfelelő bizonyítványt. A tanszék az Európai Közösség 1991-ben megindított "TEMPUS" programjába is igyekezett bekapcsolódni, és eddig három ún. közös európai projektben vehetett részt. E projektek mindegyike valamilyen formában a környezetvédelmi oktatáshoz és ilyenirányú ismeretekhez kapcsolódott. Legjelentősebbnek talán azt a projektet nevezhetjük, amelynek keretében a tanszék 2 éven át otthont adott egy nemzetközi, angol nyelvű egyéves posztgraduális környezetvédelmi tanfolyamnak. E projektek több oktatónk és doktoránsunk rövid külföldi tanulmányútjait is lehetővé tették.

A Tanszék résztvesz a Budapesti Műszaki Egyetem környezeti mérnökképzésének előkészítésében, tantervei kidolgozásában is.

Szebényi Imre közel negyedszázados tanszékvezetői megbízatása 1991. június 30-án lejárt, és 1991. július 1-től én kaptam megbízást a tanszék vezetésére. Egyetemi tanulmányaim befejezése (1970) óta a tanszék munkatársa vagyok. Kutatási tevékenységem elsősorban a szén- és szénhidrogénkémiahoz és technológiához, nevezetesen a katalitikus benzinreformáláshoz, az etilényártáshoz és a magyar barnaszén gyorspirolíziséhez kapcsolódik.

1995. végén a Tanszék tényleges állománya 20 főből fog állni, közülük 14-en felsőfokú végzettséggel rendelkeznek. Az oktatók között 2 egyetemi tanárt és 6 egyetemi docent találunk.

A Kémiai Technológia Tanszéknek - mint története során gyakran korábban is, és hasonlóan a magyar felsőoktatás más résztvevőihöz - az elmúlt 5-6 évben számos pozitív és negatív változáshoz kellett alkalmazkodnia. Hogy csak egyet-egyet említsünk: a nemzetközi együttműködés lehetőségei igen sokat javultak mind oktatóink, mind a hallgatóink számára. Úgy véljük, hogy e területen sikerült élni a lehetőségekkel. Ugyanakkor jelentős és nagy volumenű ipari kutatási megbízásaink - az ipar tulajdonosi és általános szerkezeti változásai következtében - erősen csökkentek, ami felszerelésünk korszerűsítését is igen megnehezíti.

Visszatekintve a múltat, és áttekintve a jelent úgy hisszük, hogy a Kémiai Technológia Tanszék munkatársai minden nehézség ellenére szaktudásuk és hivatásérzetük segítségével, továbbra is magas színvonalú oktató és kutató munkát tudnak végezni, lépést tartva a legújabb idők fejlődésével és igényeivel.

Tudjuk, hogy a Tanszéknek jól meghatározott helye van a leendő vegyészmérnökök, gépészmérnökök és közlekedésmérnökök oktatásában, amelynek fontosságára akkor lehet évről-évre rádöbbszenni, amikor az ember a hallgatókkal beszélget, vagy

rájuk kérdez az előadásokon és szemben találja magát az ipari méretű kémiai eljárásokat és egyáltalán a vegyipart illető alapvető tájékozatlanságukkal. A Tanszék szerepét a környezetvédelmi oktatásban már említettük, és úgy véljük, hogy e téma kör fontosságát és az ez iránt mutatkozó társadalmi igény növekedését nem kell részleteznünk.

Jó lenne ugyanakkor a kőolajtechnológiai kutatásokat erősíteni hiszen ezek fontossága továbbra is fennáll, de a tanszéken ezek az elmúlt években háttérbe kerültek, elsősorban a személyi állományban bekövetkezett változások miatt (nyugdíjazás, betegség, távozás).

Talán előadásom végén a Tisztelt Hallgatóságban felmerülhet olyan érzés, hogy a tanszék történetét túlságosan a tanszékvezetők személyéhez kötve mutattam be, bár a közelmúltból és a jelenből igyekeztem minél több tanszéki munkatárs nevét megemlíteni. A Tanszék működése természetesen munkatársainak tevékenységéből alakul ki és áll össze, a tanszékvezető "csupán" irányítja és koordinálja ezt a munkát. Ezért e helyen is köszönetet mondok a Tanszék jelen és volt munkatársainak, akik önzetlen és lelkiismeretes munkájukkal biztosították fejlődését és időnként fennmaradását.

Befejezésül - legalább nevük említésével - külön is köszönetet mondok azoknak a kollégáknak, akik jelenleg nem tartoznak a Tanszék állományába (vagy esetleg soha nem is tartoztak ide), de mindig segítették a tanszéket oktató munkájukkal és tanácsaikkal:

A teljesség igénye nélkül:

De Jonge János
Földiák Gábor
Kálmán Erika
Lichtenbergerné Bajza Edit
Németh András
Ötvös András
Szekér Gyula
Szekeres Gábor
Szergényi István
Szűcs Miklós
Tóth Géza.

Végül köszönetet mondok azoknak a tisztelt kollégáknak, akik a Műegyetemről vagy más intézményektől segítették a Tanszéket információikkal és szakmai tanácsaikkal, és mindenkor jóindulatú figyelemmel kísérték a Tanszék munkáját.

Amikor a teljesség igénye nélkül sorolom fel nevüket, arra kérem őket, hogy a továbbiakban is segítsék Tanszékünket:

Benedek Pál
Büki Gergely
Deák Gyula
Holló János
Horváth József
Jászay Tamás
Kalló Dénes
Molnár Károly
Pallós Imréné
Péchy László
Poós Miklós
Rédey Ákos
Szűcs András
Takács Pál.

Köszönöm figyelmüket.

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

sorozatban megjelent legutóbbi kötetek

SZERKESZTŐ: CSÁKVÁRI BÉLA

79. KÖTET

Szókán Gyula és Janáky Tamás: Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) a peptid-kémiában c. monográfiája a könyvsorozatban megjelent peptid-kémiai tárgyú munkák spektrumát szélesíti. A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia nagyszámú és egyre bővülő területek, modellek körében nyert alkalmazást. A peptidkémiai kutatások hazai színvonala és várható további fejlődése, azok interdiszciplinális jellege (kémia, biológia, orvostudományok, agrárkutatás) indokolja a speciális témaválasztást, mely széles körű olvasótábor érdeklődésére számíthat.

80. KÖTET

Napjainkban az elméleti kémia térhódításának lehetünk tanúi. Fokozatosan kifejlődtek azok a számítási módszerek, melyekkel kiegészíthetjük, esetenként pótolhatjuk az egy adott molekuláris jelenségre vonatkozó hiányzó információt. Ebben a kötetben két fontos számítógépes módszerrel ismerkedhetnek meg a magyar olvasók.

Keserű György Miklós és Náray-Szabó Gábor monográfiájukban a molekulamechanikát és annak alkalmazásait tekintik át. Elsősorban a metodikával foglalkoznak: az olvasó megismerheti a különböző erőterek matematikai alakját, a parametrizálást, a geometria-optimalizálás matematikai módszereit és a molekulatulajdonságok számításának részleteit. Egy rövidebb fejezet foglalkozik a ma már igen széles körű alkalmazásokkal. Az összefoglalóhoz csatlakozik egy számítógépes szakirodalmi adatbázis, mely hálózaton keresztül szabadon elérhető.

Baranyai András és Pusztai László Rendezetlenség kondenzált fázisokban című munkája a folyadékok, amorf anyagok és más, hosszú távú rendezettséggel nem rendelkező kondenzált fázisok szerkezetének felderítésére alkalmas módszereket ismerteti. Az összefoglalót különösen időszerűvé teszi a diffrakciós (kísérleti) és a szimulációs (számítógépes) módszerek robbanásszerű fejlődése. Ebben a munkában is a módszerek leírása dominál, az alkalmazások ismertetését a szerzők rövidebbre fogták. A részletek iránt érdeklődők további ismereteket szerezhetnek a mellékelt irodalomjegyzék segítségével.

81. KÖTET

E kötetben lelhető két kismonográfia a kémia és egyéb természettudományos kutatásokkal foglalkozó szakemberek, egyetemi hallgatók és doktoranduszok széles spektrumának érdeklődésével számolhat.

Surján Péter: Fullerének elektronszerkezete c. munkájában kvantumkémiai számítások és a vonatkozó irodalom kritikai feldolgozásával tárja fel a C_{60} és más fullerének hibridizációs viszonyait, az alap- és gerjesztett állapotok elektroneloszlását, a Jahn-Teller-torzulások mértékét, és értelmezi a fullerének egyes kémiai tulajdonságait utat nyitva az eddig főleg empirikus ismeretek elméleti megalapozásához.

Kerényi Ervin: Geoporfirinek c. munkája a fosszilis szerves anyagokban, geológiai képződményekben és tüzelőanyagokban található porfirinszármazékokkal foglalkozik, melyek fontos indikátorai a bioszféra-beli képződmények geoszféra-beli lebomlási folyamata jellegének és mértékének. E kismonográfia a geokémiát és a kémiai analízist művelők mellett a földtannal, bio-geokémiával, környezetvédelemmel foglalkozók érdeklődésére is számíthat.

CONTENTS

Inauguration lectures

- Mihály Bartók, full member of HAS* : Stereochemical factors in metallic catalysis . 1
- Sándor Görög, full member of HAS* : The attractiveness of drug analysis 25
- Alajos Kálmán, corresponding member of HAS* : Journies in chrystal lattices . . . 37

Lectures

- L. Nagy* : Equilibrium conditions and local structure of the metallic complexes of carbohydrates and their derivatives 73
- P. Sohár* : VIIth Conference on Structure Determination: introduction and programme 93
- G. Csonka, N. A. Nguyen, I. Kolossváry* : 3D visualization of the chemical bonds using the Laplacian of the electron density 97
- I. Lukovits* : The Wiener index and graf invariables derived from it 107
- G. Pongor, K. Újszászy, Zs. Kolos, D. Knausz* : Conformation and theoretical molecular structure of trimethylsilyl N,N-dimethylcarbamate 113
- J. Rohonczy, F. Ermark, U. Haeberlen, G. Klose, M. Schulz* :
Determination of ^{31}P NMR shielding tensors of diethyl-[5,6-dichloro-1,3-benzodioxol-(2)]-phosphonate 121
- G. Szalontai* : Application possibilities of T_1 és T_2 relaxation times of metallic hydrides in structural investigation of hydrido complexes and clusters 129
- I. Sztraka, G. Csonka* : Correlation between "flexible" *ab initio* geometry and ground state rotational coefficients of methylamine 143

Rewiew

- Z. Boksay* : Solid glass as a particular electrolyte 157

Report

- G. Széchy* : 125 year long history and present of the Chemical Technology Department of Technical University, Budapest 177

Ára: 640,- Ft áfával

TARTALOMJEGYZÉK

Székfoglaló előadások

Bartók Mihály, az MTA r. tagja : Térkémi tényezők szerepe a fémkatalízisben . . .	1
Görög Sándor, az MTA r. tagja : A gyógyszeranalitika szépségei	25
Kálmán Alajos, az MTA lev. tagja : Barangolások kristályrácsokban	37

Előadások

Nagy L.: Szénhidrátok és származékaik fémkomplexeinek egyensúlyi viszonyai és lokális szerkezete	73
Sohár P.: VII. Anyagszerkezetkutató Konferencia: bevezető és program	93
Csonka G., Nguyen, N. A., Kolossváry I.: A kémiai kötések és reakcióképesség térbeli szemléltetése és osztályozása az elektronsűrűség analízise alapján . .	97
Lukovits I.: A Wiener szám és a belőle származtatható gráfinvariánsok	107
Pongor G., Újszászy K., Kolos Zs., Knausz D.: Az N,N-dimetil-karbamidsav trimetilszilil-észter konformációi és elméleti molekulaszervezete	113
Rohonczy J., Ermark, F., Haeberlen, U., Klose, G., Schulz, M.: A dietil-[5,6-diklór-1,3-benzodioxol-(2)]-foszfonát ^{31}P NMR kémiai árnyékolási tenzorának meghatározása	121
Szalontai G.: Fémhidridek T_1 és T_2 relaxációs időállandóinak felhasználási lehetőségei hidrido komplexek és klaszterek szerkezetvizsgálatában	129
Sztraka L., Csonka G.: A metil-amin "flexibilis" <i>ab initio</i> geometriája és az alapállapotú rotációs együtthatók közötti kapcsolat	143

Összefoglaló értekezés

Boksay Z.: A szilárd üveg mint sajátos elektrolit	157
---	-----

Beszámoló

Széchy G.: A Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszékének 125 éves története és jelene	177
--	-----